

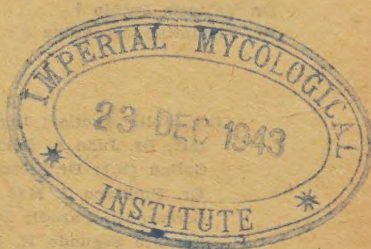
ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

DIRECTOR: EMILIO REBUELTO



FEBRERO 1943 — ENTREGA II — TOMO CXXXV

SUMARIO

	Pág.
G. A. FESTER Y S. LEXOW. — Colorantes de insectos	89
REINALDO VANOSSI. — Identificación del vanadio mediante la oxina y la azida sódica	97
A. L. DE FINA. — Bibliografía	120

BUENOS AIRES

CALLE SANTA FE 1145

1943

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

SOCIOS HONORARIOS

Dr. Pedro Visca †
 Dr. Mario Isola †
 Dr. Germán Burmeister †
 Dr. Benjamín A. Gould †
 Dr. R. A. Phillippi †
 Dr. Guillermo Rawson †
 Dr. Carlos Berg †
 Dr. Valentín Balbín †
 Dr. Florentino Ameghino †

Dr. Carlos Darwin †
 Dr. César Lombroso †
 Ing. Luis A. Huergo †
 Ing. Vicente Castro †
 Dr. Juan J. J. Kyle †
 Dr. Estanislao S. Zeballos †
 Ing. Santiago E. Barabino †
 Dr. Carlos Spegazzini †
 Dr. J. Mendizábal Tamborel †

Dr. Walter Nernst †
 Dr. Alberto Einstein †
 Dr. Cristóbal M. Hicken †
 Dr. Angel Gallardo †
 Dr. Eduardo L. Holmberg †
 Ing. Guillermo Marconi †
 Ing. Eduardo Huergo †
 Dr. Enrique Ferri †

CONSEJO CIENTIFICO

Ing. Félix Agullar; Ing. José Babini; Dr. Horacio Damianovich; Prof. Carlos E. Dieulefalt; Dr. Juan A. Domínguez; Dr. Gustavo A. Fester; Dr. Joaquín Frenguelli; Dr. Josué Gollan (h.); Dr. Bernardo A. Houssay; Dr. Cristofredo Jakob; Dr. Ramón G. Loyarte; Dr. Emiliano J. Mac Donagh; Dr. R. Armando Marotta; Dr. Julio Méndez; Ing. Agr. Lorenzo R. Parodi; Dr. Franco Pastore; Capitán de fragata Héctor R. Ratto; Vicealmirante Segundo R. Storni; Dr. Alfredo Sordelli; Dr. Reinaldo Vanossi; Dr. Enrique V. Zappl.

JUNTA DIRECTIVA

(1942-1943)

<i>Presidente</i>	Ingeniero Jorge W. Dobranich
<i>Vicepresidente 1°</i>	Ingeniero Enrique Chanourdie
<i>Vicepresidente 2°</i>	Ingeniero Julio R. Castificiras
<i>Secretario de actas</i>	Profesor José F. Molino
<i>Secretario de correspondencia.</i>	Ingeniero José S. Gandolfo
<i>Tesorero</i>	Ingeniero Edmundo Parodi
<i>Bibliotecario</i>	Doctor Reinaldo Vanossi
<i>Vocales</i>	Ingeniero Antonio Escudero
	Doctor Raúl Wernicke
	Ingeniero Juan B. Marchionatto
	Ingeniero Carlos M. Gadda
	Doctor José Llauro
	Doctor Juan C. Vignaux
	Ingeniero Alfredo G. Galmarini
	Ingeniero Carlos A. Lizer y Trelles
	Ingeniero Gastón Wunenburger
<i>Suplentes</i>	Ingeniero Belisario Alvarez de Toledo
	Ingeniero Raúl Bulch
	Ingeniero Héctor Ceppl.
	Doctor E. Eduardo Krapf
<i>Revisores de balances anuales</i>	Doctor Antonio Casacuberta
	Arquitecto Carlos E. Génneau

ADVERTENCIA. — Los colaboradores de los Anales son personalmente responsables de la tesis sustentada en sus escritos. Tienen derecho a la corrección de dos pruebas. Los que deseen tirada aparte de 50 ejemplares de sus artículos, deben solicitarla por escrito. Artº 10 del Reglamento de los "ANALES" (modificado por la J. D. en su sesión de fecha 4 de septiembre 1941). Los escritos originales destinados a la Dirección de los "Anales", serán remitidos a la Administración de la Sociedad, calle Santa Fe 1145, a los efectos de registrar la fecha de entrega para luego enviarlos al señor Director. La Sociedad no tomará en consideración las observaciones de los autores que se refieran a cualquier anormalidad, si no se ha cumplido con el requisito indicado.

COLORANTES DE INSECTOS

(2ª COMUNICACION *)

POR

G. A. FESTER y S. LEXOW

1. TINTE COLORADO DE TEJIDOS DEL PERU Y DEL NORTE ARGENTINO

Como continuación de nuestro estudio anterior ⁽¹⁾, nos hemos empeñado en delimitar local y temporalmente el uso de los dos colorantes rojos, es decir del carmín ordinario, ácido carmínico caracterizado por los máximos de absorción a 571, 528 y 495 μ en lejía sódica y del colorante desconocido de Paracas, que posee una absorción a 542 y 505 μ . Recibimos del Museo de La Plata algunas muestras de tejidos ⁽²⁾, que ofrecieron la ventaja de que el lugar de la procedencia y el ciclo cultural era más o menos conocido. A continuación damos las generalidades de estas muestras, y en particular las características de los colorantes rojos:

a) Procedente de la costa peruana, sin indicaciones especificadas. Tejido básico de algodón pardo (15 μ de espesor), bordado con lana en varios colores, de 30-40 μ de espesor, probablemente de alpaca ⁽³⁾. Todos los tonos rojos, en parte pálidos, en parte

(*) Comunicado en la sección de la Sección Santa Fe del 27 de Octubre de 1942.

⁽¹⁾ Véase esta Revista, t. CXXXII, pág. 100 (1941).

⁽²⁾ Agradecemos el obsequio de las muestras a los Dres. J. Frenguelli y F. Márquez Miranda.

⁽³⁾ Compárese nuestro estudio en *Anal. Asoc. Quím. Arg.*, t. XVII, pág. 221 (1930). La distinción de las lanas de alpaca y llama no es siempre segura; en todo caso, en ninguna de las muestras peruanas y argentinas hay lana de oveja, cuya presencia, que se nota bajo microscopio por las escamas más pronunciadas, indicaría una edad postcolombiana.

rojo-parduscos y carmesí, vivo, corresponden al ácido carmínico, es decir muestran en medio alcalino bandas de absorción a 525-530 y 565-575 μ . Además se observan algunos hilos negros y violados, teñidos con índigo o también con este colorante sobre fondo rojo (prueba por calefacción con ácido fénico que disuelve el índigo). Finalmente había hilos de color amarillo, cuya naturaleza no se pudo determinar, y otros pardos, color que probablemente es el natural de la fibra.

b) Procedente de la costa norte del Perú, del ciclo cultural pre incaico de Chimú, que abarcaba la zona desde el golfo de Guayaquil hasta 180 km al norte de Lima (4). Tejido de fondo de algodón amarillento-pardusco, bordado con lana de alpaca, quizás en parte de llama, de 30-40 y 40-50 μ de espesor. Los hilos muestran un color rosado apagado hasta rojo vino pardusco y carmesí vivo. Se trata igualmente de ácido carmínico.

c) Procedente de la cultura de Nazca, de la costa sur del Perú (valles de Chíncha, Pisco, Ica y Nazca). Muestra similar a las anteriores proveniente probablemente de distintos tejidos, puesto que al lado de hilos sueltos solamente hay además pedacitos de tejido de lana pura y otros en los cuales el algodón constituye la urdimbre y la trama está formada por lana colorada. Probablemente se trata de lana de alpaca (espesor 20-45 μ) y en parte de llama (45-50 μ). Los tintes rojos varían entre un rosado y un carmesí o rojo pardusco. Las bandas de absorción del espectro corresponden igualmente al ácido carmínico.

Conjuntamente con las muestras peruanas hemos examinado otras del norte argentino, recogidas por el Dr. Márquez Miranda. También estos tejidos están constituídos por lana de camélidos, sin que se note la presencia de lana de ovejas. Nuestros ensayos dieron los resultados siguientes:

d) Procedente de Pucapampa (Jujuy): Hilos sueltos, apenas torcidos, de color rosado sucio. Espesor 40-50 μ , tratándose probablemente de lana de llama. Debido a la cantidad exigua de material disponible, la observación del espectro (en lejía sódica) era dificultosa, pero sin embargo se notó una banda de absorción entre 540 y 550 μ , que coincide con la del colorante de Paracas.

(4) En lo que respecta a los detalles arqueológicos de las culturas peruanas compárese F. MÁRQUEZ MIRANDA, « Los aborígenes en América del Sur », t. II de la *Historia de América* (Jackson Inc. Edit.).

e) Procedente de Bilcapara (Jujuy): Tejido suelto con urdimbre de lana blancuzca (espesor 25-30 μ) y trama de lana de color carmín (espesor 40-50 μ); se trata de lana de alpaca, o en el segundo caso, también de llama. Además hay algunos hilos de color oscuro que probablemente es el natural. El espectro del colorado era más nítido que en el caso anterior, coincidiendo con el de Paracas, es decir mostrando los máximos de absorción a unos 505 y 542 $\mu\mu$.

f) Procedente de Pampa Grande (Salta): Tejido de lana de alpaca de color carmín y azul (espesor 20-30 μ). El azul se debe al índigo, mientras que el espectro del rojo, aunque poco nítido, coincide con el del colorante de Paracas.

Sería muy aventurado emitir ya un juicio basado en estos pocos ensayos, sin haber examinado un número mayor de tejidos, de distintas procedencias. Por el momento tenemos la impresión que el uso del colorante de Paracas es de carácter netamente local, limitándose el mismo al sur del Perú y al norte de la R. Argentina. En la región de la península de Paracas, donde se encontró la afamada necrópolis, existen también tumbas de la cultura de Chincha (Nazca) y otras, incaicas precolombianas; sería interesante estudiar igualmente los tejidos de esta procedencia, para averiguar si en aquellas épocas se usaba todavía el colorante antiguo.

Desgraciadamente sabemos muy poco sobre las cochinillas aborígenes peruanas, pero no cabe duda que la especie, cuya cría describen detalladamente los cronistas, era la del nopal, *Dactylopius coccus* (*Coccus cacti*) ⁽⁵⁾, la que hoy día todavía se cultiva desde México hasta el Perú; si el Padre Cobo, por ejemplo ⁽⁶⁾, menciona que la hembra viva alcanza hasta al tamaño de un garbanzo o frijol, y, en estado seco, todavía al de un grano de pimienta, no puede tratarse de otras especies, puesto que no llegan ni lejanamente a las dimensiones de *Dactylopius coccus*. Parece entonces, que el uso de esta cochinilla, que contiene el ácido carmínico, era prevaleciente en el antiguo Perú, hecho con el cual concuerda también nuestro examen de las muestras a-c.

⁽⁵⁾ El Ing. C. A. LIZER y TRELLES, en un inciso de sus « Apuntaciones Coccidológicas » (*Revista Soc. Entom. Arg.*, t. XX, pág. 333), donde menciona nuestros estudios, cita un hallazgo (un poco dudoso) de *Dactylopius coccus* en Río Grande do Sul, lo que demuestra la generalización considerable de esta cochinilla.

⁽⁶⁾ *Historia del Nuevo Mundo*, Libro V, cap. 3.

En todo caso, como se ha expuesto en nuestro estudio anterior, el espectro del colorante de Paracas es tan distinto del del ácido carmínico, que la cochinilla utilizada no puede ser ni *Dactylopius coccus* ni tampoco *ceylonicus* ni *tomentosus*. Persiste entonces la posibilidad de que el colorante enigmático sea el de otra cochinilla salvaje, aunque tampoco descartamos la hipótesis de que se trate de un colorante vegetal, quizás de *Rebunium microphyllum* (7).

2. — COCHINILLAS TINTOREAS DE ORIGEN ARGENTINO

Queremos rectificar una observación de nuestro estudio anterior, puesto que una de las muestras de cochinillas de Córdoba, que creíamos era *Dactylopius ceylonicus*, según una determinación del Ing. Lizer y Trelles, resultó ser la especie *D. tomentosus*. Mientras tanto hemos recibido también el *ceylonicus* del Dr. C. C. Hosseus, en forma de una colonia abundante sobre *Opuntia brunnescens* (de Salsipuedes, cerca de Río Ceballos) y otra sobre *O. sulphurea* (de Los Sauces, cerca de Cruz del Eje (8). *D. ceylonicus* muestra

(7) Es sugestivo, que el espectro de un colorante aislado recién por nosotros de la raíz de *Rebunium* sp. de Córdoba, es muy similar al del colorante de Paracas. Con esta observación ampliamos y rectificamos las anotaciones en pág. 233-234 del artículo en Vol. XXII de *Archeion* (1940).

(8) Aparentemente la especie *ceylonicus* se encuentra en la Sierra de Córdoba exclusivamente sobre opuntias, hablándose vulgarmente de la « grana » de la « penca ». Indudablemente, en épocas anteriores, el insecto tenía una difusión mucho mayor en toda la zona, habiéndose vuelto ahora bastante escaso.

Respecto a la especie *D. tomentosus*, el Dr. Hosseus la encontró en su jardín solamente en los distintos cereus. Por otra parte, según el Ing. Lizer y Trelles, la especie se ha encontrado también en *Opuntia sulphurea*, de modo que la especificidad no es absoluta.

En lo que se refiere al uso en la tintorería local, que hoy día casi ha desaparecido, creemos que sólo se utilizaba la especie *D. ceylonicus*, puesto que el tamaño de la hembra, y por consiguiente la cantidad de colorante por individuo, es mayor que en *D. tomentosus*.

Obtuvimos también una colonia de *Dactylopius* sobre *Gymnocalycium multiflorum* de la comarca de Copina (cerca de la Pampa de Achala), pero según el Ing. Lizer y Trelles, la determinación de la especie no fué posible por tratarse únicamente de larvas. (Según el espectro parece *D. ceylonicus*).

el mismo espectro de *Dactylopius coccus*, es decir el del ácido carmínico, de modo que rectificamos el final de la pág. 102 del artículo anterior de la manera siguiente:

Máximos de absorción del colorante de <i>Dactylopius coccus</i> y <i>Dactylopius ceylonicus</i>	571; 528; 495 μ (9)
Máximos de absorción del colorante de <i>D. tomentosus</i>	566; 526; 495 μ

Se trata, pues, tan sólo del colorante de *D. tomentosus*, que se distingue un poco espectroscópicamente del ácido carmínico, pero recién un aislamiento del colorante puro de *D. tomentosus* podría decidir si se trata del ácido carmínico o del ácido de Kermes (alquermésico); cabe destacar que estas dos materias colorantes hace pocos años todavía se consideraban como completamente idénticas. También el ácido lacáinico (*lac-dye*, de *Coccus lacca*) se distingue química y espectroscópicamente muy poco de las dos, encontrándose los máximos de absorción entre los del ácido carmínico y del alquermes.

Interesante era también una muestra de granitos de color rojo, que encontramos en un *cereus* del parque aborigen de Mendoza. El examen espectroscópico mostró las características del ácido carmínico, pero según indicación del Ing. Lizer y Trelles no se trata de cuerpos de hembras de cochinillas, sino de excrementos de la oruga cactoblastis; esta oruga, al alimentarse de las raquetas de la cactácea, había ingerido simultáneamente las cochinillas, cuyo colorante no había sido asimilado.

3. COLORANTES NO DEFINIDOS DE VARIOS INSECTOS

A) Del jardín aborigen de Mendoza (10) trajimos una cochinilla, que a primera vista parecía ser un *Dactylopius*, pero el Ing. A. Lizer y Trelles la identificó como una especie nueva del género *Pedronia*, bautizándola *P. festeriana* (11).

Los insectos aparecen, bajo el microscopio, en su mayor parte de color amarillo, en parte también rojo pardusco, correspondiendo

(9) Determinación de los lugares de extinción máxima por medio de un aparato de Hilger, que suministra datos más exactos que el pequeño espectroscopio usado anteriormente, donde especialmente la banda a 495 μ apenas se puede observar.

(10) Agradecemos la ayuda del Sr. A. Ruiz Leal, de Mendoza, en la búsqueda de las cochinillas.

(11) Agradecemos también en este lugar la gran atención del autor de la especie.

este tono probablemente a la sal cálcica. Para el aislamiento del colorante hemos eliminado la mayor parte del tejido filamentososo con alcohol, en frío, luego trituramos los cuerpos de los insectos en un mortero, hirviendo después con alcohol y un poco de ácido clorhídrico diluído. La solución se filtró después de 24 horas y se evaporó en baño maría. A continuación se trató con lejía sódica diluída y se filtró nuevamente, obteniendo una solución de tono burdeos, pero menos azulado que el del ácido carmínico. Como el espectro

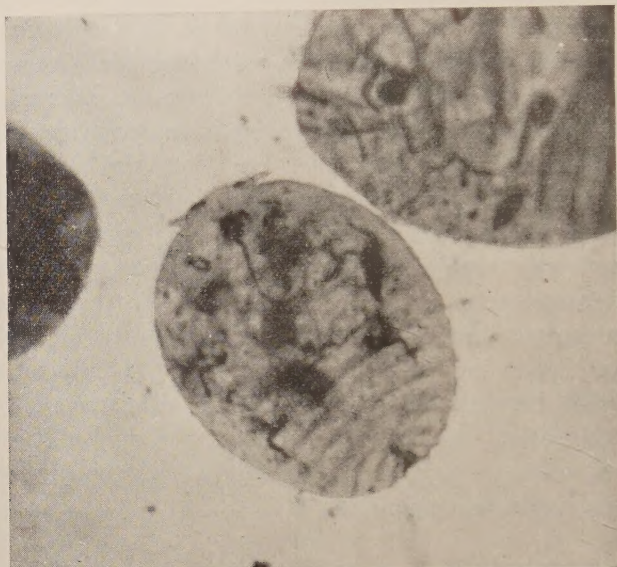


FIG. 1. — Hembra de *Pedronia festeriana*. — Cortesía del Ing. C. Lizer y Trelles.
(Aumento 40 X)

apareció poco nítido, agregamos algo de solución de hidrato de bario, filtrando de nuevo y obteniendo una solución de color rosado, la cual, después de acidulada, se extrajo con éter, observándose un color amarillo puro, con ligera fluorescencia verdosa. Evaporamos el éter y agregamos algo de acetona, que dejamos evaporar lentamente. Así obtuvimos finalmente el colorante más o menos puro, notándose pequeñas prismas y agujas bajo el microscopio. El examen espectroscópico, en solución de soda cáustica, mostró un máximo de extinción en el verde, entre 500 y 540 μ , pero sin banda de absorción pronunciada.

B) Del Dr. C. C. Hosseus, de Córdoba, recibimos tallos de *Spartium junceum*, infectado por numerosos individuos de una *Icerya*, probablemente *purchasi*, según indica el Ing. Lizer y Trelles. Aplastando el insecto con el dedo, queda una manchita de un colorante rojo-ladrillo, que hemos purificado de la manera siguiente:

En lo posible separamos los pequeños cuerpos de los insectos y larvas de los tallos, por medio de un lavaje con alcohol. Trituramos en un mortero de ágata y extraemos en baño maría con alcohol, que se tiñe de amarillo. Después acidulamos con un poco de ácido clorhídrico diluído y extraemos con alcohol otra porción de colorante, lo que demuestra que una parte del mismo se encuentra en forma de la sal cálcica. Al enfriar la solución alcohólica se deposita una cantidad relativamente grande de cera incolora, que se puede eliminar casi por completo, agregando más o menos la misma cantidad de agua. Después de filtrar diluimos todavía más con agua y extraemos el colorante con éter. Evaporando el mismo queda el producto final del color pardo-rojizo, que consiste aparentemente en dos colorantes distintos, puesto que cuando se filtra la solución alcohólica, se observa un pequeño anillo de color carmesí encima del tinte amarillo del filtro. Agregando algo de lejía sódica a la solución alcohólica, se obtiene una coloración rojo-pardusca, pero que pronto pasa a amarillo-pardusco. Una banda de absorción no se pudo observar con seguridad, pero tal vez haya algo de extinción entre 520 y 530 μ .

4. APENDICE: MANIPULACIONES GENERALES PREVIAS AL EXAMEN ESPECTROSCOPICO

Disponiendo de material abundante, se tratan los hilos de color rojo con amoníaco o lejía sódica, centrifugando luego la solución. Si en cambio el material es escaso, procedemos de la manera siguiente: Calentamos varias veces con alcohol y algunas gotas de ácido clorhídrico al 10 %, decantamos la solución y extraemos el colorante con alcohol butílico, después de haber agregado agua en cantidad suficiente para que se formen dos capas. Luego de lavar la solución butílica una o dos veces con agua (y clarificando, en caso de necesidad, por centrifugado), se evapora en baño maría, y el residuo se disuelve en lejía sódica diluída; de inmediato se pasa al examen espectroscópico, puesto que el color rosado-lila palidece rápidamente. (En este caso no se puede usar el éter sulfúrico para

la extracción debido a la escasa solubilidad del ácido carmínico y colorantes similares en este solvente).

Un procedimiento similar se puede aplicar también a la extracción de los colorantes de las cochinillas: Se tritura el material con alcohol y algo de ácido clorhídrico en un pequeño mortero, calentando después y centrifugando, para eliminar los restos de los cuerpos de los insectos y del tejido filamentosos. Al líquido clarificado se agrega directamente un poco de lejía sódica para la espectroscopía, o, mejor aún, se extrae el colorante con alcohol butílico, como en el caso anterior.

IDENTIFICACION DEL VANADIO MEDIANTE LA OXINA Y LA AZIDA SODICA

POR

REINALDO VANOSSI

La oxina (8-Hidroxiquinolina), tiene varias aplicaciones en el análisis químico, algunas de ellas de gran valor. Berg ⁽¹⁾, ha publicado un completo resumen (hasta 1935) a este respecto. Desde el punto de vista del análisis cualitativo, es interesante el hecho de la solubilidad de algunos oxinatos en solventes del tipo cloroformo, al que coloran; mereciendo citarse, especialmente, el caso del vanadio, estudiado por Montequi y Gallago ⁽⁴⁾. Estos autores encuentran que el complejo negro, formado en caliente, tiene la composición: $(C_9H_6ON)_2VO_2H$ (anhídrido oxiquinoleinvanádico) y al cual Feigl ⁽²⁾ atribuye una fórmula desarrollada que correspondería a la sal de la oxina con el ácido tetravanádico.

La reacción no es específica. Debe separarse el Fe, por precipitación con NaOH ^(2,4); molibdatos, tungstatos, por el acetato de bario ⁽²⁾, etc.; todo lo cual contribuye a pérdidas de V, debido a adsorción; por otra parte, la proporción de estas pérdidas varía según la concentración de la solución que se analiza, tiempo de calentamiento y demás detalles relativos a las operaciones de precipitación.

En este trabajo se estudian y establecen las condiciones necesarias para identificar el V en cualquier mezcla, sin ocurrir a separaciones por precipitación, lo que puede conseguirse aplicando extracciones mediante solventes y sustancias complejantes adecuadas. En esta forma se apuede aplicar la oxina en condiciones de especificidad para el V; pero aun más terminante es el resultado, en cuanto a mayor seguridad y sensibilidad, aplicando la nueva reacción con la azida sódica, que conduce a un complejo, de color verde, soluble

en cloroformo. De esta reacción, no se han encontrado antecedentes, y, a pesar de que aquí no se estudia el mecanismo íntimo de la reacción, ni se hacen tentativas para establecer la composición y estructura del compuesto, los ensayos realizados, de acuerdo con el procedimiento que se propondrá, permiten establecer su utilidad; y con ventajas respecto de la reacción de la oxina. Para abreviar, se llamará al complejo que produce la oxina con el vanadio: « V-oxina », y al que produce el V-oxina con la azida sódica: « V-oxinazida ».

Los detalles de la técnica son del tipo mencionado en un trabajo anterior ⁽⁵⁾, que, a su vez, resume a otros, que se refieren, en conjunto, a la identificación de Fe, Co, Ni y Zn, aplicando procedimientos por extracción. En todos ellos, las operaciones se realizan en escala semimicroquímica (gotas o décimas de ml de solución a analizar) y valiéndose de simples tubos de ensayo y tubos-pipetas para efectuar las extracciones de las fases líquidas. Igualmente, ahora, se estudian las reacciones del vanadio, en presencia de los demás elementos, excepto aquellos que son extremadamente raros (Ho, Dy, Eu, Lu, Sc, Tb, Tm, Yb, Hf, Ra, Rn, Pa, Re).

ASPECTO GENERAL DEL PROBLEMA

Después de algunos ensayos previos de orientación, se pudo establecer que el empleo de cianuro y tartrato permite anular la intervención, frente a la oxina, de numerosos iones, incluso el Fe, que produce con la oxina complejo muy estable, y de color oscuro en el HCCl_3 (algo más oscuro que el de V-oxina); esto permite la identificación directa del V en muchos casos de mezclas complejas. Sin embargo, encarando el problema en su más amplia generalidad, y considerando soluciones de alta concentración en iones extraños y aún con precipitado, se encuentran dificultades para efectuar la extracción clorofórmica del V-oxina y a veces se producen coloraciones indefinidas que pueden inducir a error. En consecuencia, se impone una simplificación de la composición de la solución, de modo que el reactivo pueda actuar en un medio que conduzca a resultados definidos; esto se puede conseguir mediante 1) una conveniente preparación de la solución, que destruya o elimine sustancias orgánicas, complejos, etc. (es decir con un ataque ácido, enérgico), y luego una acción reductora y otra oxidante, de modo que los componentes pasen a un estado definido de valencia; 2)

extracción, en medio clorhídrico, con éter (dietílico), que eliminará altas concentraciones de algunos cloruros (método de Rothe) que corresponden a iones, entre los cuales, particularmente, Fe^{III} , Ti^{III} , Mo^{VI} , no conviene que estén en elevada cantidad; 3) extracción con acetato de etilo, en presencia de exceso de tiocianato, que permitirá obtener el vanadio, junto con otros tiocianatos, también solubles en el acetato, pero separados de gran número de otros componentes. El extracto acetato de etilo contiene prácticamente todo el V de la fase acuosa original, aún si ésta hubiese tenido algún insoluble (pero, naturalmente, no insoluble, correspondiente a sustancia inatacable por ácidos), ya que el tiocianato favorece una pronunciada desorción del V que hubiera podido ser previamente adsorbido. El tratamiento del acetato de etilo, con agentes complejantes, lleva a la posibilidad de identificación del V, en presencia de los demás elementos que lo acompañan, haciendo actuar la oxina y, luego, la azida sódica; ésta permitirá confirmar con evidencia al V, pues, en ciertos casos de iones extraños, la oxina puede producir, si la concentración de agentes complejantes no es suficiente, alguna coloración, confundible con la que produce el V.

El método que se expondrá está de acuerdo con las directivas indicadas; ha sido ensayado con cada uno de los iones extraños, en concentración molar (0,2 M, para tierras raras y metales de la familia del platino) de la respectiva solución pura y en presencia de mínimas cantidades de vanadio (del orden del microgramo, o fracción); igualmente, se ha ensayado en numerosas mezclas. De acuerdo con las notas y comentarios que se expondrán, relativas al método, se podrán fácilmente introducir simplificaciones, cuando algunos de los iones extraños que se indicarán, no existan en alta concentración en la sustancia que se analiza.

MÉTODO

Reactivos. — Solventes orgánicos: éter (dietílico), acetato de etilo, cloroformo.

Ácidos: Aparte de los ácidos empleados en el ataque de la sustancia: ácido acético (10 a 12 M); ácido tártrico (2,5 M).

Solución de tiocianato: $(\text{NH}_4)\text{CNS}$, 60 % (ca. 8 M).

Soluciones de Na_2SO_3 , 7 H_2O y de NaNO_2 , independientemente; ca. saturadas; en su lugar, y quizá sea más conveniente, se podrán emplear las respectivas sales sólidas, a razón de la equivalencia « grosso modo », 0,01-0,02 g para 1 gota de las soluciones.

Solución de Br_2 : Saturada y recientemente preparada.

Solución de NaOH , 60 % (ca. 15 M).

Solución de cianuro: KCN, 45 % (ca. 7 M). Si con el tiempo aparece precipitado, se filtrará.

Solución aldehído fórmico: HCHO (37-40 %).

Solución de oxina (8-Hidroxiquinolina): Se disuelve, a 60-70° C, 1 g de oxina, en 10 ml de solución 4-5 M de ácido acético. La solución es estable.

Azida sódica: NaN₃ (sólida); se empleará, para cada operación, 0,02 a 0,05 g; un exceso no afecta.

Preparación de la solución para el análisis. — Algunos mg o cg de sustancia se atacan con ácidos nítrico y sulfúrico (podrá agregarse, también, perclórico), evaporando hasta eliminación casi total del H₂SO₄, pero sin llegar a calcinación, y el residuo se hierve con gotas de HCl y de agua (método habitual de ataque, para destruir compuestos orgánicos, aniones y complejos). Si la sustancia es inatacable por ácidos, se disgregará con Na₂CO₃ y poco KNO₃; la masa resultante se hierve con agua, pasando a tubo de ensayo; se acidifica con HCl y hierve; si hubiere mucho insoluble, y más aún si el precipitado es gelatinoso, conviene hacer evaporación sulfúrica. En el caso de silicatos inatacables, se tratan por ácidos fluorhídrico y sulfúrico y el residuo casi seco (libre de HF) se hierve con HCl, como anteriormente. La solución clorhídrica obtenida en cualquier caso (no importa que tenga insoluble, siempre que la sustancia original haya sufrido completa disgregación) se hierve, agregando lo necesario de sulfito sódico, para reducir cromatos, óxidos del nitrógeno y otros oxidantes fuertes (no interesa reducir completamente al Fe^{III}), y luego, se eliminará yodo, mediante el nitrito sódico, hirviendo hasta destrucción del exceso de nitrito; finalmente, se reoxida con la solución de Br₂, cuyo exceso también se elimina por ebullición (podría emplearse, primero HNO₃, y después Br₂; pero debe cuidarse que la mayor parte del nítrico se destruya por ebullición de la solución clorhídrica).

Extracción de la solución por el éter. — La solución obtenida de la operación anterior, tendrá un volumen de 1 ó pocas décimas de ml (según la cantidad de muestra original), a lo cual se llega por evaporación, insuflando aire dentro del tubo; se le agrega un volumen igual de solución de HCl 12 M (D: 1,19-1,20), o algo menos, si, de acuerdo con el tratamiento previo, persiste una cantidad de HCl que merezca ser tenida en cuenta (en todo caso, puede tolerarse, en general, y a los fines de la extracción no cuantitativa que a continuación se hará, una relación 0,75 hasta 1,25 volúmenes de

solución de HCl, 12 M, para 1 volumen de solución acuosa): A la solución clorhídrica fría (mejor si se enfría en un poco de hielo, para aumentar la eficiencia de la extracción etérea) se le agrega 3 ó 4 volúmenes de éter (libre de alcohol) y se agita enérgicamente medio minuto; con pipeta se extrae la mayor parte de la fase etérea (mejor evitar que pase fase acuosa a la pipeta, para no tener que esperar la decantación en la pipeta misma e impedir alguna pérdida de fase acuosa por adherencia). Si el color del éter indica, por su tono amarillo, que algo se solubiliza, se repetirá la extracción con éter, dos o tres veces y agregando, al efectuar la segunda extracción, $\frac{1}{3}$ más del volumen original de la fase acuosa, de solución de HCl, 12 M (para asegurar mejor extracción del Fe^{III} , cuando hay mucho fosfato o silicato.) Los líquidos etéreos se desechan, pues no contienen una proporción de V, que merezca considerarse.

Extracción por el acetato, en presencia de tiocianato. — La fase acuosa que resulta de la operación anterior (un resto de éter no molestará) se trata por 2 ó 3 volúmenes de acetato de etilo y gotas de solución de tiocianato, agitando persistentemente, pero no muy enérgicamente (para evitar posible emulsión); antes de agregar exceso de tiocianato, se agregarán, pausadamente y agitando, las gotas indispensables de solución de sulfito hasta que no se observe ningún cambio ulterior (reducción de Cu^{II} , Au^{III} , Tl^{III}); se agregará, luego, hasta 1 ó 2 volúmenes de la solución de tiocianato (respecto del volumen de la solución preparada, antes de la extracción etérea); un exceso no afecta. Se tendrá idea respecto del volumen necesario a agregar, teniendo en cuenta la cantidad de sustancia con que se opera y las coloraciones que el mismo agregado del tiocianato produzca (aunque Zn, Hg, producen tiocianatos incoloros).

Después de agitar y comprobar que 1 gota más de solución de sulfito no altera el aspecto del líquido, se deja decantar y extrae el acetato de etilo, con pipeta. Se repite la extracción con acetato de etilo, agregando también 1 ó 2 gotas más de tiocianato, para asegurar exceso suficiente para el pasaje del vanadio; los dos extractos se reúnen. Si esta solución acetato de etilo tiene algún precipitado, se lava con ca. $\frac{1}{5}$ de su volumen de agua, ligeramente clorhídrica; extrayendo nuevamente el acetato. Las fases acuosas se desechan.

Una tercera extracción con acetato-tiocianato, sólo puede ser

aconsejable, cuando la fase acuosa presente precipitado abundante de tipo coloidal.

Si se produce emulsión entre las dos fases, casi siempre se consigue separarla, por agregado de gotas de agua o de HCl o de acetato, moviendo suavemente el tubo. En casos excepcionales, de precipitados coloidales, puede acelerarse la separación con una breve centrifugación.

Tratamiento del acetato de etilo. — Se le agrega 0,5 a 1,5 volúmenes de la solución de ácido tártrico, respecto del volumen de la solución acuosa preparada (antes de la extracción etérea). El límite mayor indicado corresponde a mayor coloración del acetato; un exceso de tártrico afecta ligeramente la sensibilidad y puede conducir a un abundante precipitado de tartrato ácido de potasio, que molestará por acción mecánica. Luego, se agregan gotas de la solución de NaOH, hasta reacción alcalina (decoloración del acetato) y 2 volúmenes (o algo más) de la solución de cianuro (siempre respecto del volumen de la fase acuosa original); se agita bien y se extrae la mayor parte del acetato, que se desecha. La solución acuosa se hierve (dejando que se inflame, en la boca del tubo, el resto de acetato), cuidando que, por agitación, se cianure todo lo que está adherido a las paredes superiores del tubo; la ebullición se continúa unos 2 minutos agregando gotas de agua, si se observa la aparición de mucho insoluble. Es necesario que un suficiente calentamiento y exceso de cianuro aseguren la cianuración total de Fe y Co, lo que, en general, podrá notarse por el aspecto del líquido.

El volumen final del líquido será de 0,2 a 0,8 ml, de acuerdo con la cantidad de sustancia con que se opera.

Reacción con la oxina. — Se deja enfriar el líquido de la operación anterior y, si aparece mayor precipitado, por exceso de concentración salina, se agregan gotas de agua, favoreciendo la disolución, calentando unos instantes. Se agrega en frío, o tibio, un volumen de solución de aldehído, igual, o algo menos, al volumen empleado de solución de cianuro. No conviene mayor exceso porque favorece la precipitación de tartrato ácido de potasio y se disminuye ligeramente la sensibilidad. Se introduce, en el tubo, un pequeño fragmento de papel tornasol y gotas de la solución de ácido acético, hasta reacción ácida; luego, se agrega sulfito sódico, en cantidad indispensable para no obtener cambio de color (si la primera porción

de sulfito no produce cambio, se evitará mayor agregado, para no producir, luego, un retardo en la reacción del V-oxina). Se agrega 0,1 a 0,4 ml de HCCl_3 (el límite mayor para mayor volumen de fase acuosa, especialmente si hay precipitado) y 0,1 a 0,3 ml de la solución acética de oxina, según el volumen de la fase acuosa. Si al caer la solución de oxina produce precipitado naranjado que se atenúa por agregado de 1 gota de solución de ácido tártrico, se agregarán otras gotas de este último. Se agita persistentemente, sin mucha energía (para disminuir la posibilidad de emulsión persistente, que será más fácil si la fase acuosa tiene precipitado). Después de algunos minutos (2 a 5) se podrá observar en el cloroformo decantado (si no decanta, se agregan algunas gotas más de HCCl_3 ; excepcionalmente será necesario centrifugar), el color rojizo del V-oxina. Mayor garantía se obtendrá extrayendo el HCCl_3 con pipeta, recibiendo en otro tubo y agregándole unas gotas de agua, 1 gota de solución de ácido tártrico y 1 gota de solución de sulfito, agitando bien (evítese exceso; sólo se agregaría más de 1 gota, si ellos producen una fuerte disminución de color. El lavado que termina de indicarse, permite eliminar de la fase cloroformo, por una parte, a algunos oxinatos extraños, y, por la otra, al color amarillo que se produce con exceso de acidez o de oxina (en ausencia de V, el HCCl_3 será incoloro o apenas perceptible amarillo).

Reacción con la azida sódica. — Esta reacción permitirá reconocer la presencia de una cantidad de V algo menor de la que se puede notar con la oxina directamente, debido a que, en si la reacción es algo más sensible, ya que el color del complejo V-oxinazida se distingue mejor de colores extraños; pero, más importante resulta su aplicación, para establecer que el color obtenido en el HCCl_3 , con la oxina, corresponde efectivamente al V-oxina; como que, efectivamente, por deficiencia de alguna de las sustancias empleadas en el tratamiento del acetato de etilo, antes del agregado de la oxina, puede llegarse a la formación de algún otro oxinato, que resiste también el lavado posterior del HCCl_3 .

La solución clorofórmica, proveniente de la operación anterior, (si el color es muy intenso, se operará con una parte, diluida con más HCCl_3 puro) y separada del líquido acuoso del lavado, se trata por gotas de agua, 1 gota de la solución de oxina (si el volumen de este HCCl_3 , es de hasta 0,2 ml conviene emplear 1 gota de solución de oxina proveniente de dilución a $\frac{1}{2}$ o $\frac{1}{3}$ de la concen-

trada) y 0,02 a 0,05 g de azida sólida (un exceso no afecta); se agita enérgicamente. El V-oxina, producirá dentro de algunos segundos o hasta unos minutos, color verde, a veces con tono azulado, correspondiente al V-oxinazida. Para alcanzar la máxima sensibilidad, conviene esperar hasta 10 ó 15 minutos (el color es estable horas).

Otros oxinatos que pudieran haberse formado, no producirán color verde: permanecerán inalterados, o casi. Si estos oxinatos existen en pequeña cantidad, a veces permiten que aparezca el tono verdoso que dan mínimas cantidades de V, simultáneamente presentes.

En base a las características favorables de esta reacción, conviene aplicarla aún en el caso de que el HCCl_3 que proviene de la aplicación de la reacción con la oxina, aparezca incoloro o débil amarilla. Si, finalmente, se obtiene reacción negativa, se podrá repetir la adición de oxina y HCCl_3 a la fase acuosa que quedó de la primera reacción con la oxina, extraer y lavar el HCCl_3 , repitiendo el tratamiento con la azida. Esta nueva serie de tratamientos significa una mayor seguridad en la extracción de ínfimas cantidades de V, para el caso de fases acuosas con abundante precipitado.

Confirmación para el caso de que la reacción con la oxina dé color al HCCl_3 , pero que no se obtenga color verde con la azida. — Tal hecho significa que han pasado al HCCl_3 oxinatos extraños, debido a deficiente cianuración o falta de tártrico o sulfito. Se repetirá la extracción con HCCl_3 y oxina de la fase acuosa restante de la primera extracción realizada para la reacción del V-oxina, y agregando, también, unas gotas de solución de ácido tártrico y algo de sulfito. El HCCl_3 se lava, según se indicó. Este HCCl_3 se une al HCCl_3 que se separa de la reacción con la azida; se evaporan, insuflando aire, en el mismo tubo, y cuando sólo queda un pequeño residuo líquido, se le agregan gotas de HNO_3 y H_2SO_4 concentradas, calentando, hasta que al eliminarse vapores de H_2SO_4 , se obtenga residuo incoloro o casi (destrucción de materia orgánica); si es necesario, se repetirá el agregado de HNO_3 . El residuo sulfúrico (0,05 a 0,1 ml), se diluye con gotas de agua, y se agrega 1 gota de solución de ácido tártrico, gotas de solución de hidróxido de sodio, hasta reacción alcalina, 2 gotas de solución de cianuro y se hierve 1 minuto. Luego se agrega el HCHO , ácido acético hasta reacción ácida, 1 gota de solución de sulfito, gotas de HCCl_3 y de solución de oxina. Se agita y, después de unos minutos, se extrae el HCCl_3 (estando bien libre de fase acuosa, no necesita ser lavado) y se repite la reacción con la azida.

Esta operación confirmatoria resuelve definitivamente cualquier duda que hubiera podido producirse como consecuencia de algún defecto en las etapas del método fundamental.

CONSIDERACIONES GENERALES RESPECTO DEL MÉTODO PROPUESTO

Las reacciones del V-oxina y del V-oxinazida, en soluciones puras.
 — *Sensibilidad.* — La solución conteniendo V, se trata por NaOH, hasta reacción alcalina, luego por ácido acético hasta reacción ácida, HCCl_3 y la solución de oxina. Se agita y espera algunos minutos, observándose color oscuro-rojizo en el HCCl_3 .

Para la reacción del V-oxinazida, se extrae el HCCl_3 , se le agregan gotas de agua, solución de oxina y azida sódica sólida; se agita y observa el color verde en el HCCl_3 , después de varios minutos. También se puede, tratándose de soluciones puras, aplicar directamente la azida a la mezcla acuosa- HCCl_3 que contiene la oxina, sin necesidad de extraer previamente al HCCl_3 . Esto no es posible si se emplearon ácido tártrico, cianuro y sulfito, pues estas sustancias afectan más o menos intensamente la reacción del V-oxinazida.

Por la reacción del V-oxina, se percibe color, dentro de 3 a 5 minutos, con:

0,15 γ de V, para 0,5 ml de fase acuosa y 0,1 ml de HCCl_3 .

0,20 γ de V, para 0,5 ml de fase acuosa y 0,25-0,30 ml de HCCl_3 .

0,25 γ de V, para 0,5 ml de fase acuosa y 0,5 ml de HCCl_3 .

La sensibilidad apenas mejora, si disminuye el volumen de la fase acuosa; pero, de los datos anteriores, se deduce, como es lógico, que hay neta mejora si disminuye el volumen de solvente (*).

V^{V} y V^{IV} , conducen a la misma sensibilidad, si primeramente se alcaliza, tal como se ha indicado, y después se acidifica. En caso contrario, si, directamente, una solución de V^{IV} , ya ácida, se trata por acetato para aumentar el pH, la reacción se produce lentamente (10 a 15 minutos) y da una leve menor sensibilidad (probablemente, la alcalización intermedia, favorece la oxidación del V^{IV}). Soluciones concentradas de V^{IV} y V^{V} producen precipitado casi negro, en seguida, fácilmente solubles en HCCl_3 .

La sensibilidad disminuye a mayor acidez acética (y tanto más si la acidez es mineral); un exceso de oxina da un HCCl_3 amarillo, que disminuye la perceptibilidad del color del V-oxina (más ama-

(*) Según Feigl (2) se percibe 0,1 γ de V en 0,05 ml de solución acuosa; según Montegui y Gallego (4) se percibe 1,5 γ de V en 1 ml de solución acuosa.

rillo a mayor acidez), pero, si el HCCl_3 se extrae y lava con agua, la mayor parte de la oxina pasa a la fase acuosa, persistiendo, en el HCCl_3 , el V-oxina. Las coloraciones en el HCCl_3 son estables por horas (a lo menos); temperaturas, hasta $60-70^\circ$, no afectan; aunque, tanto el tiempo, como la temperatura, conducen a un tono menos oscuro que el obtenido normalmente.

Las coloraciones se observan igualmente bien a la luz natural o artificial; conviniendo, para la primera, por transparencia (con papel blanco interpuesto entre la luz y los tubos) y, para la segunda, por reflexión de una superficie blanca. En cuanto a otros solventes del V-oxina: el CCl_4 , da menor perceptibilidad; el éter es netamente inferior; el acetato de etilo da color amarillo para poco V y naranjado hasta rojo, para mayores concentraciones; el testigo da amarillo, debido a la mayor solubilidad de la oxina en el acetato; además los colores atenúan con el tiempo. La solución alcohólica de oxina, como solución reactivo, no conviene, porque al disolverse el alcohol en el HCCl_3 , aumenta la solubilidad de la oxina, dando color amarillo.

Aparte de las sustancias que se mencionarán en su lugar, se ha ensayado el comportamiento de la oxina en presencia de otras, minerales: H_2O_2 anula la reacción del V-oxina; F^- compleja al V, si se agrega antes de la oxina; pero apenas afecta si se agrega después de formado el V-oxina; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ compleja también al V, si se le agrega antes de la oxina, pero no completamente, de modo que su presencia se traduce en una disminución de sensibilidad; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ no molesta. Tampoco afectan: Cl^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , PO_3^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, H_2PO_2^- , SiO_4^{4-} , BO_3^{3-} , SiF_6^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2$ (ácido sulfámico o amidosulfónico), CrO_4^{2-} . Otras sustancias reductoras u oxidantes influyen: Hidrazina, reacción lenta; hidroxilamina, anula la reacción del V-oxina; hidrosulfitos (sulfoxilatos), disminuyen la sensibilidad; nitritos, dan precipitado gelatinosos con la oxina; sulfuros, disminuyen la sensibilidad; halógenos (o hipocloritos, hipoyoditos, etc.) dan color al HCCl_3 (pero desaparece con sulfito); etc.

La reacción del V-oxinazida, da color verde en el HCCl_3 , dentro de 5-10 minutos con:

0,05 γ de V, para 0,5 ml de fase acuosa y 0,1 a 0,15 ml de HCCl_3 .

0,15 γ de V, para 0,5 ml de fase acuosa y 0,5 ml de HCCl_3 .

Temperaturas de $60-70^\circ$ no afectan la sensibilidad, más bien aceleran un poco la formación del complejo, aunque el HCCl_3 adquiere algo de opalescencia. Un exceso de oxina da tinte amarillento al HCCl_3 que dificulta notar mínimas coloraciones verdes; un exceso de azida no afecta; un defecto puede conducir, para altas

concentraciones de V, a color indefinido, como consecuencia de la mezcla de colores del V-oxina y del V-oxinazida (este color mixto se produce, en todo caso, en el período en que la reacción se va desarrollando). El color es estable por horas (a lo menos); en cambio, si se emplea el acetato de etilo como solvente, el color es inestable.

Estudiando la perceptibilidad de las reacciones V-oxina y V-oxinazida, aplicadas sucesivamente, tal como se indicó en el método general ya expuesto, se encuentra que la intensidad de color disminuye ligeramente, para el V-oxina, en presencia de los complejantes, pero algo más por acción del tártrico o del sulfito y, sobre todo, para estos dos, la reacción es más lenta. El V-oxinazida es más afectado por las sustancias indicadas. Por ello, si se aplica la reacción del V-oxinazida, al cloroformo extraído que proviene de la reacción V-oxina, la perceptibilidad de color del V-oxinazida es sólo ligeramente inferior. Esto explica los motivos de la necesidad de aplicar la reacción de la V-oxinazida, para los casos generales, pasando antes por la etapa del V-oxina. Otro hecho interesante es que el color que produce el V-oxina, se intensifica con el tiempo (dentro de 15 a 20 minutos), pero basta extraer el HCCl_3 después de pocos minutos, y antes de que haya llegado al máximo de su intensidad, para que se obtenga el máximo de color que puede dar el V-oxinazida con la correspondiente cantidad de V.

La perceptibilidad final del V, en soluciones sin otros iones, es de 0,4 a 0,6 γ de V, para un volumen de 0,5 ml de fase acuosa clorhídrica (como resulta de la extracción previa con éter), mediante dos extracciones con acetato de etilo, 1 volumen de solución de tiocianato y algo de sulfito; luego, sometiendo el acetato a los agregados indicados en el método general y, al final, aplicando la reacción del V-oxina y del V-oxinazida, en 0,5 ml de fase acuosa y 0,3-0,4 ml de HCCl_3 . Operando con menores volúmenes, en todas las etapas, la perceptibilidad es de 0,2 a 0,3 γ de V. Estas menores sensibilidades, respecto de las mencionadas para cuando no se efectúan las extracciones con éter y acetato de etilo-tiocianato, se explican por las pérdidas de V en las distintas extracciones y la acción sumada de las sustancias agregadas.

INFLUENCIA DE IONES EXTRAÑOS Y RAZÓN DE SER DE CADA UNA DE LAS ETAPAS DEL MÉTODO

Preparación de la solución.— El ataque destructivo sulfonítrico (aunque se emplee la disgregación) siempre conviene, aparte de la destrucción de materia orgánica, para eliminar algunos aniones que afectarían, ya sea la reacción directamente aplicada del V-oxina o la etapa de extracción con éter o con acetato de etilo-tiocianato; también destruye algunos complejos minerales, como el ácido fosfomolibdico, que no permitiría una eficiente extracción del Mo, por el éter y, además, la evaporación ácida transforma, por deshidratación, precipitados coloidales (ácidos silícico, túngstico, nióbico, tantálico) y disminuye la adsorción de V. El ataque fluorhídrico, para silicatos, es muy conveniente para eliminar silicio, que adsorbe algo de V. El tratamiento con sulfito, nitrito y la subsiguiente oxidación con Br_2 , permitirán la reducción de cromatos y eliminación de yodo, tal como lo exigirá el tratamiento ulterior con tiocianato⁽⁵⁾. El sulfito dará azul con V^{V} , y también si hay fosfomolibdato y fosfotúngstico; precipitado blanco con Ce, Hg, Tl, Sn, Ti (de sulfitos o hidróxidos); algunos de estos precipitados se pueden disolver con nitrito o Br_2 . Otros cambios de color se deberán a reducción de cromato, permanganato, etc.

Extracción etérea.— Eliminará la mayor parte de los cloruros de Fe^{III} , Mo^{IV} , Tl^{III} , Au^{III} , Sb^{V} , Ge^{IV} , Ga^{III} y menor proporción de Sn, Te, Ir, As, etc. (3). Los tres primeros no conviene que persistan, luego, en alta concentración; efectivamente, el Fe se compleja por cianuración lentamente, y, además, sería molesto el operar con mucho Fe, en las extracciones con acetato de etilo-tiocianato. Con todo, debe indicarse que es posible identificar V en sales de este elemento, efectuando una cianuración, con gran exceso de KCN y suficiente ebullición; pero, si bien se puede obtener reacción negativa de Fe-oxina, la sensibilidad para el V-oxina disminuye, porque, probablemente, la alta concentración de ferri y ferrocianuros formados, inactiva parte del V. La acción del Mo, puede eliminarse mediante una alta concentración de ácido tártrico; lo que significa disminuir la sensibilidad para el V; y, además, si existen fosfatos, se formaría por la subsiguiente acción reductora del tiocianato y

luego, del cianuro, azul de molibdeno, que también afecta netamente la sensibilidad del V. El Tl^{III} (el Tl^I no afecta al V-oxina, pues el Tl^I -oxina sólo da color amarillo, no muy fuerte, al $HCCl_3$) produce oxinato de color rojo marrón que pasa al solvente, no siendo anulado por el tártrico ni el cianuro, pero puede ser reducido con sulfito, lo que implica, también, disminución de sensibilidad para el V, si hay exceso de sulfito.

La extracción etérea resuelve satisfactoriamente la situación, para los casos de sustancias con alta concentración de los elementos indicados, pues, sin pretenderse una extracción cuantitativa, la concentración baja lo suficiente como para que no sea necesario emplear, después, altas concentraciones de complejantes, y no formándose, tampoco, alta concentración de ferrocianuro. La extracción por el éter pierde mucha efectividad en presencia de perclórico; algo menos perjudicial es el nítrico, y algo menos aún el sulfúrico. Por esto deben eliminarse completamente los dos primeros y sólo dejar una mínima cantidad de sulfúrico, al hacer la evaporación en el ataque de la sustancia. Aparte de esto, el fosfórico y silíceo disminuyen la extracción del Fe, aunque se consigue mejorar la situación con una acidez clorhídrica algo mayor; no así para el Mo, en forma de complejo fosfomolibdico; pero, según ya se indicó, el ataque sulfúrico fuerte, lo destruye en buena parte, obteniéndose, luego, una eficiente extracción del Mo.

La proporción de V que pasa al éter es prácticamente despreciable, dentro de la sensibilidad que se obtiene con el procedimiento que se trata; con todo, ella puede aumentar si no se separa bien la fase acuosa de la etérea; en caso de dudas es aconsejable lavar el conjunto de líquidos etéreos con $1/5$ de su volumen de solución de HCl , 6 M.

Se cuidará no alejarse sensiblemente de la acidez clorhídrica indicada, ya que si es netamente mayor o menor, la efectividad de la extracción disminuye. Es más conveniente efectuar varias extracciones con el volumen de éter indicado en el método, que no una sola extracción con volumen doble o triple. No hay inconveniente en agitar enérgicamente, pues es difícil que se produzca emulsión persistente; por otra parte, precipitados que puede tener la fase acuosa, influyen poco, máxime si son del tipo cristalino, como puede ser $NaCl$, producido por la alta concentración clorhídrica y de sodio.

Extracción con acetato-tiocianato. — El V^V , se reduce y pasa como tiocianato, al acetato de etilo (azul violado); también pasan la totalidad, o casi, de los tiocianatos de Co (azul) y de U, Ti, Mo, Tl, Fe (colores amarillo hasta rojo), Zn, Hg, Sn (incoloros) y otros en menor proporción. Las dos extracciones indicadas en el método, con el acetato de etilo, eliminan de la fase acuosa a casi todo el V, de modo que una tercera sólo podrá convenir para el caso de que un abundante precipitado algo gelatinoso retenga algo más de V adsorbido. El fluor evita la extracción del V (y de otros), factor éste que no ha de intervenir si se hizo la evaporación sulfúrica de la sustancia original.

Otros fenómenos relacionados con esta etapa operatoria han sido tratados anteriormente (³).

En soluciones que no contengan otros iones extraíbles, el V pasa al acetato con suficiente eficiencia, aún sin exceso de ácido ni de tiocianato; por otra parte, el exceso de acidez con que se opera en el método no perjudica, y el exceso de tiocianato asegura el pasaje del V, a pesar de altas concentraciones de los otros iones. Si la fase acuosa contiene mucho insoluble, puede producirse emulsión, razón que aconseja agitar sin mucha violencia. Con todo, por lo general, una emulsión persistente se destruye agregando más agua y acetato, sin necesidad de centrifugar. Si el acetato tiene tan intensa coloración que dificulta observar las dos fases en el tubo, se hará la extracción de todo el líquido en la pipeta, donde, entonces, con buena iluminación por transparencia, podrá notarse bien la zona de separación.

El éter (dietílico) disuelve una mínima proporción del complejo V-tiocianato, aunque en presencia de otros tiocianatos (Ni, U, Co) esa proporción aumenta. Esto último aleja la posibilidad de que se procediese, primeramente, a extraer gran proporción de los tiocianatos de Fe, Mo, Ti, U, Zn, etc, empleando el éter como solvente, y, luego, aplicar el acetato de etilo, para extraer otros tiocianatos (Co) y los restos de aquéllos, junto con el de vanadio; tal método mejoraría la situación por cuanto se operaría luego con un acetato más purificado. Sin que pueda considerarse definitivamente desechada la indicada alternativa, actualmente se da preferencia a la directa extracción con acetato, ya que, si bien gran exceso de Ti, U y Zn (cuyos cloruros no son extraíbles por el éter-clorhídrico) pro-

ducen alguna molestia en la final separación del V-oxina, esto no es grave, y se consigue prescindir de otra etapa extractiva.

Tratamiento del acetato de etilo. — El ácido tártrico impide la formación de oxinatos de Mo, U, Ti (que coloran en naranja o rojo al HCCl_3) y favorece la cianuración del Fe impidiendo que precipite en medio alcalino; también disminuye la precipitación del $\text{Ti}(\text{OH})_4$, sin evitarla completamente, cuando existe alta concentración (ni aún con gran exceso de tártrico). No compleja a Mn^{IV} ni a Ti^{III} . No conviene exagerar en la concentración de tártrico, porque disminuye un poco la sensibilidad para el V-oxina, y porque, después, producirá, en medio ácido, abundante precipitado de tartrato ácido de potasio, el cual puede retener algo de V y emulsionarse en el HCCl_3 .

Al alcalizar el líquido, todo el V pasa a la fase acuosa.

El cianuro compleja totalmente a varios cationes y sobre todo a Co, Fe, Ni, que producen oxinatos oscuros en el HCCl_3 . Debe emplearse gran exceso de cianuro, especialmente para el Fe y Co; además, el Co exige larga ebullición, pues si no, y a pesar de que el débil color amarillo de la solución indique cianuración completa, se podría obtener, luego, algo de oxinato, y, por otro lado, una insuficiente ebullición, baja la sensibilidad para el V-oxina (tal vez por influencia del peróxido que se forma al cianurar y que sólo se destruye lentamente). El exceso de cianuro afecta poco la sensibilidad del V-oxina. El tiocianato que contiene el acetato de etilo, favorece, en particular, la cianuración del Fe; ese tiocianato influye poco en el V-oxina. En general, la cianuración del Fe es más lenta en presencia de precipitado.

Durante la ebullición del líquido cianurado se observará: decoloración y disolución de precipitado, para el caso del Co; decoloración (débil amarillo) para el Fe; el precipitado que el U produce en medio alcalino, no desaparece totalmente. Aparecerá precipitado blanco, si existe mucho Ti (hidrólisis); opalescencia rojiza para Os y Ru; opalescencia que se oscurece paulatinamente al hervir, debido a los restos de Mn que pasan al acetato, y que se oxidan (Mn^{IV}) en medio alcalino; puede aparecer color azul si el Mo (en presencia de fosfato) no fué suficientemente extraído (por ataque deficiente de la sustancia original e incompleta separación por el éter). A este respecto se ha notado que el Mo, en pre-

sencia de fosfato, puede producir, en vez de color azul, color rojizo, no pudiendo precisarse de qué factores depende que resulte uno u otro color (es decir, complejos de una u otra naturaleza); a veces, el color azul desaparece o se atenúa al hervir más tiempo en exceso de cianuro; otras veces, al contrario, se intensifica; si esto último sucede, la sensibilidad que se obtendrá para el V-oxina, se reducirá netamente (probable formación de complejos, estables, entre los productos de reducción del Mo y el V). Por este motivo, y considerando que el azul que produce el V no desaparece al cianurar, se impone la necesidad del ataque sulfúrico prolongado de la sustancia original, que destruye el fosfomolibdico evitándose la producción del mencionado azul de Mo persistente (por lo menos, se evita que sea intenso).

Reacción con la oxina. — El agregado de aldehído al líquido cianurado tiene por objeto, ante todo, evitar el abundante desprendimiento de HCN que se produciría al acidificar. El HCHO da al complejo V-oxina color rojo, en vez del oscuro rojizo que se produce normalmente. Por otra parte, un gran exceso de HCHO favorece la precipitación de tartrato ácido de potasio y, así, aparte de disminuir ligeramente la sensibilidad para el V-oxina, se produce algo de emulsión de ese precipitado en el HCl_3 . Entonces, no conviene exagerar el agregado de formol.

En casos de altas concentraciones de Hg, el HCHO produce precipitado blanco que pasa en parte a negro (Hg^0 , por reducción), y análogamente, para Ag, Te, Au (en la pequeña porción que pasan al acetato de etilo).

Al agregar ácido acético hasta acidez, puede aparecer precipitado blanco si existían en la sustancia, fosfotungstatos; el precipitado de tartrato ácido aparece lentamente; el precipitado que produce el U, al alcalizar, pasa a blanquecino (y aumenta), al acetificar.

El sulfito tiene por objeto reducir a lo que pueda haberse formado de Mn^{IV} y al poco Ti^{III} que hubiera persistido a través de la acción reductora del tiocianato, sulfito y cianuro. En el caso del Mn^{IV} , se puede observar que, en seguida, el sulfito disminuye el color, y esto sirve de indicación respecto de la cantidad necesaria a agregar; en cuanto al Ti^{III} , siempre es poco lo que puede existir en el líquido. La reducción de esos iones es importante porque ambos producen reacción con la oxina (rojo), no impedida por el cianuro

o el tártrico y que resiste al sulfito, si éste se agrega después de formados los oxinatos.

El sulfito también evita el color que puede adquirir el HCCl_3 debido a Br_2 o I_2 , aunque es muy remota la posibilidad de que aplicando un correcto método de preparación de la solución, ellos lleguen a producirse.

La solución de oxina que se emplea es muy concentrada para que, con poco volumen, se tenga la facilidad de agregar gran exceso de reactivo, de modo que se asegure la formación del V-oxina, a pesar de que se produzcan otros oxinatos (p. ej. el de zinc, que no da color al HCCl_3). El exceso de oxina da color amarillo al HCCl_3 , pero desaparece al lavar el HCCl_3 (más amarillo a mayor acidez acética).

Al agregar las primeras gotas de la solución de oxina, y suponiendo que se ha procedido correctamente, en presencia de mucho V, aparece precipitado rojo algo oscuro en la fase acuosa. Si falta cianuro, tartrato o sulfito: Fe^{III} y Mn^{IV} dan color oscuro; U, Mo y Ti, color naranjado-rojo; Tl^{III} y Co, rojo o marrón. Los oxinatos de U, Mo y Ti desaparecen agregando más ácido tártrico; los otros, no.

Suponiendo que la solución fué bien cianurada y con suficiente tártrico y sulfito, sólo se notará tendencia a emulsión en el HCCl_3 , cuando existe alta proporción de Ti y Zn; el primero debido al precipitado de ácido y el segundo por el oxinato blanco. Se podrá prescindir de la centrifugación, si se agrega más agua y HCCl_3 y no agitando muy enérgicamente. Con todo, esos elementos producen una disminución de sensibilidad que sólo permite reconocer 2 a 3 γ de V, en presencia de concentración molar de aquéllos.

La extracción del HCCl_3 para someterlo al lavado debe hacerse procurando no extraer precipitado (oxinatos, tartrato ácido, etc.), pues, particularmente, para el Zn, ese lavado no eliminará (más bien emulsiona más) al oxinato, y esto afecta la observación del color del V-oxina y del V-oxinazida. El lavado del HCCl_3 con tártrico y sulfito elimina, si hay poco, a los oxinatos de U, Mo, Ti; el de Co, puede desaparecer también lentamente; no son afectados los de Fe, Mn^{IV} , Tl^{III} . Si falta sulfito, y en presencia de Mn^{IV} , se produce con el tiempo color en el HCCl_3 ; por este motivo no conviene dejar pasar más de 5 a 10 minutos, para extraer el HCCl_3 .

Reacción de la azida. — Permitirá diferenciar al V-oxina, debido a que éste es el único que producirá V-oxinazida, verde. Los otros oxinatos que podrían haberse formado (Fe, Mo, U, Co, Mn, Tl, Ti), debido a deficiente tratamiento y teniendo en cuenta los comentarios que terminan de exponerse, no dan ese color. Como la transformación del V-azida en V-oxinazida no es instantánea y el color resultante es estable por horas, conviene esperar antes de juzgar definitivamente a la reacción, porque a veces, si la cantidad de oxinatos extraños es pequeña, puede llegar a percibirse el verde de tono algo indefinido, correspondiente al V, resultado de la mezcla con colores extraños. Por otra parte, después de agregar la azida, en los primeros momentos se obtiene, en presencia de V, colores mixtos, debido a la mezcla de V-oxina que aun no se ha transformado, y al V-oxinazida que se va produciendo.

La reacción de la azida con la oxina no se aplica directamente, sino pasando previamente por la formación del V-oxina, porque aquella reacción es afectada por tiocianato, cianuro (menos por tartrato y sulfito); la operación con el HCCl_3 extraído, libre de las indicadas sustancias, permite obtener las mejores condiciones para aplicar la azida.

La confirmación final que se ha indicado en el método, permite resolver el problema de la identificación del V, aun si se llegara a formar algo de oxinatos extraños, pero siempre que se asegure que también se ha producido el V-oxina, lo que se consigue repitiendo la extracción de la fase acuosa primitiva. Las operaciones indicadas se refieren a la destrucción total de la sustancia orgánica, de modo que se pueda reiniciar la cianuración, en presencia de tártrico, y, luego, el tratamiento subsiguiente, tal como se operó en la primera etapa.

Grado de perceptibilidad en soluciones con iones extraños. — Los límites extremos están entre 0,2 y 2 γ de V. El valor mayor corresponde a condiciones extremas desfavorables, o sea altas concentraciones de iones que dan oxinatos que pasan al HCCl_3 y mayores volúmenes de líquidos, particularmente del HCCl_3 . Entre las sustancias que contribuyen al menor límite de perceptibilidad, están: sílicotungstatos, fosfomolibdatos, tungstatos, boratos, manganeso, zinc, titanio, cerio.

IDENTIFICACION DE V EN SOLUCIONES EXTREMADAMENTE DILUIDAS

En soluciones con poca concentración de sales en general y muy bajo contenido en vanadio, se puede llegar a la identificación de este último por dos procedimientos: 1) por cianuración directa, en presencia de tartrato y tiocianato, y extracción clorofórmica del V-oxina, confirmando finalmente por la reacción del V-oxinazida; 2) co-precipitación del V, mediante $\text{Fe}(\text{OH})_3$, y aplicación, al precipitado, del método habitual. En ambos métodos, la apreciación final de V es aproximadamente igual.

Método por cianuración directa. — Se agrega a 100 ml de la solución (en vaso Erlenmeyer) 0,2 ml de la solución de ácido tártrico, 1 ml de la solución de tiocianato, gotas de solución de NaOH, hasta reacción alcalina, y 1 ml de la solución de KCN; se hierve 2 minutos (el color que produce el posible Fe^{III} presente, en frío, desaparecerá al hervir suficiente tiempo, dando líquido incoloro, o casi, aunque puede haber opalescencia de hidróxidos de Ca, Mg, etc.). Al líquido frío se le agrega 0,8 ml de la solución de HCHO, gotas de ácido acético, hasta reacción ácida, 2 ml de HCCl_3 y 0,5 ml de la solución de oxina; se agita enérgicamente unos minutos (no es necesario efectuar esta parte de la operación en embudo de decantación). Después de decantación, se extrae el HCCl_3 con pipeta, y se lo recibe en un tubo de ensayo; y así se notará el color del V-oxina. Debe confirmarse, aplicando la reacción del V-oxinazida, para lo cual, se le agrega 0,5 ml de agua, 1 gota de solución de oxina y 0,05 g (o algo más) de azida sólida; se agita enérgicamente; se notará en presencia de V, casi en seguida o al cabo de pocos minutos, el color verde del V-oxinazida.

Aplicando el método anterior, en una solución conteniendo 1,7 mg de Fe^{III} (1700 γ), se percibe color de V-oxinazida con 1 γ de V (el color del V-oxina no es definido). El tiocianato y tartrato agregados con el cianuro, favorecen la cianuración del Fe; con todo, y apesar de la relativamente pequeña cantidad de Fe, se necesita una proporcionalmente alta concentración de cianuro, tal como se ha especificado. Otras soluciones con cloruros, sulfatos, fosfatos, silicatos, calcio, magnesio, hierro, aluminio (componentes de aguas naturales), en cantidades de hasta centigramos para 100 ml, han dado la misma perceptibilidad con la reacción del V-oxinazida.

Método de coprecipitación. — 100 ml de la solución, en tubo de centrifuga (vidrio Pyrex), se tratan por algunos miligramos de Fe^{III} (p. ej. 0,1 ml de solución molar de FeCl_3), 0,5 ml de solución de HCl, 12 M, gotas de solución de Br_2 y se hierve unos momentos (para oxidar, incluso posibles restos de sustancia orgánica); se alcaliza moderadamente con solución de NH_3 y se mantiene la temperatura cercana a la ebullición unos minutos (se puede, también, hervir unos segundos); se centrifuga. Después de extraer el líquido, se trata el precipitado, en el mismo tubo, por gotas de HCl, 12 M, hasta disolución del insoluble; se agrega 0,2 ml de solución de ácido tártrico y 0,3 ml de la solución de tiocianato; luego, solución de NaOH hasta reacción alcalina 0,3 ó 0,4 ml de la solución de KCN; se hierve

unos 2 minutos (solución incolora o casi). Al líquido frío o tibio se le agrega 0,3 ml de la solución de HCHO , gotas de ácido acético, hasta reacción ácida, 0,3 ó 0,4 ml de HCCl_3 y varias gotas de solución de oxina; después de agitar fuerte, se extrae el HCCl_3 , que podrá presentar el color del V-oxina. Se confirmará V, agregando al HCCl_3 gotas de agua, 1 gota de solución de oxina y unos centigramos de azida sólida; agitando, el color del V-oxinazida aparecerá en seguida, o después de unos minutos.

Con este método se percibe aún 0,8 γ de V agregados a 100 ml de agua destilada; es decir una sensibilidad apenas mejor a la de la cianuración directa. Este procedimiento es menos conveniente que el anterior, cuando la solución a analizar da abundante precipitado en medio alcalino; pues, entonces, resultará menos eficiente la cianuración del Fe.

RESUMEN

Se identifica el vanadio mediante la aplicación de dos reacciones: 1) la que produce con la oxina (8-Hidroxiquinolina), cuyo complejo es soluble en cloroformo, y 2) la que produce con la oxina y la azida sódica, también soluble en cloroformo (verde), de la cual no se han encontrado antecedentes publicados. Esta última es más sensible y específica que la primera, y permite reconocer, en soluciones puras, 0,05 γ de V, en 0,5 ml de fase acuosa, y 0,15 ml de cloroformo.

Para casos de mezclas complejas, se puede caracterizar el V, en escala semimicroquímica, en presencia de altas concentraciones de iones extraños (concentración molar) y sin efectuar previamente operaciones de precipitación, para separar iones que interfieren; ello se consigue: 1) preparando convenientemente la solución; 2) haciendo extracciones con éter (dietílico), para eliminar la mayor parte de algunos iones, 3) extrayendo el vanadio (y otros), al estado de tiocianatos, solubles en acetato de etilo, 4) sometiendo el extrato acetato de etilo a la acción de complejantes, para anular la acción de iones que reaccionan con la oxina, 5) aplicar el reactivo, oxina, en presencia de cloroformo, 6) confirmar el vanadio, en la fase cloroformo, mediante la reacción con la azida sódica. En estas condiciones y mediante técnica simple (en tubos de ensayo y efectuando las extracciones de las fases líquidas, por tubos o pipetas), se identifica 0,2 a 2 γ de V en volúmenes de décimas de ml de fase acuosa y en presencia de concentraciones elevadas de iones extraños (relación de concentración: 1/10.000 o más).

En soluciones extremadamente diluídas de V, se puede caracterizar 0,8 a 1 γ de V en 100 ml de solución.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- (1) BERG, R. — *Das O-Oxychinolin « Oxin »* (de la serie: « *Die Chemische Analyse* ») XXXIV. (Margosches-Böttger). 1935.
- (2) FEIGL, F. — *Qualitative Analyse mit hilfe von Tüpfelreaktionen*. 1935 (p. 195).
- (3) LUNDELL, G. E. F.; HOFFMAN, J. I.; BRIGHT, H. A. — *Chemical Analysis of Iron and Steel*. 1931 (p. 43).
- (4) MONTEQUI, R.; GALLEGU, M. — *Anales Soc. Española Fis. y Química*, **32**, 134 (1934).
- (5) VANOSSI, R. — *Anales Asociación Química Argentina*, **30**, 112 (1942).

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
FÍSICAS Y NATURALES
BUENOS AIRES

BIBLIOGRAFIA

KLAGES, K. H. W. — *Ecological crop geography*. (Geografía ecológica de los cultivos). The Macmillan Company, 1 vol., 615 pág., 108 figuras, 66 cuadros numéricos. New York, 1942.

Todos aquellos que estudian los factores que delimitan la distribución geográfica de los cultivos y las causas que hacen oscilar sus rendimientos a través de los años, saben lo difícil que es hallar información concreta y ordenada acerca de las diversas especies.

La excelente obra de KLAGES viene, muy oportunamente, a llenar, en parte, esa laguna de la bibliografía ecológico-agrícola.

El autor, profesor de agronomía de la Universidad de Idaho, dividió la obra en las 4 grandes partes que siguen:

- I - El ambiente social de los cultivos.
- II - El ambiente fisiológico de los cultivos.
- III - Los factores ecológicos (climáticos, edáficos y fisiográficos).
- IV - La distribución geográfica de los diversos cultivos (más de 35 en total).

Entre las plantas cuyas exigencias climáticas y edáficas son analizadas en este libro, caben citarse al trigo, cebada, avena, arroz, maíz, lenteja, papa, batata, caña de azúcar, lino, alfalfa, tabaco, lúpulo, etc.

Los capítulos están documentados con abundante bibliografía e ilustrados con cuadros numéricos y mapas.

Llama poderosamente la atención que el autor no cite, para nada, las escuelas ecológico-agrícolas que responden a las orientaciones, antagónicas, de los autores contemporáneos AZZI y PAPADAKIS.

La lectura de esta obra pone en evidencia que esta rama de la ciencia agronómica se halla en sus comienzos y que, al campo de experiencias y al cálculo estadístico les está reservado un lugar preeminente en la futura tarea de fijar, en forma numérica, las exigencias climáticas o edáficas de los diversos cultivos.

A. L. DE FINA.

COMITÉ NACIONAL DE GEOGRAFÍA. — *Anuario geográfico argentino*. Publicación oficial. 1 vol. 651 páginas con numerosos cuadros numéricos, 15 láminas y 1 mapa en colores de la Rep. Arg. a escala 1:5.000.000. Buenos Aires, 1941.

Según reza el prólogo de esta obra: «Con el *Anuario geográfico argentino*, el Comité Nacional de Geografía se propone ofrecer a los estudiosos argentinos y del exterior, una visión global, constantemente actualizada, de la realidad geográfica del país en cuanto ella es susceptible de expresión cuantitativa».

Los temas tratados se agrupan en los 14 capítulos siguientes:

- I - Síntesis histórica.
- II - El Estado argentino.
- III - El territorio argentino.
- IV - Climatología, hidrología, sismicidad.
- V - Población.
- VI - Producción.
- VII - Industria.
- VIII - Comercio.
- IX - Finanzas.
- X - Instrumental económico.
- XII - Previsión social, asistencia social y trabajo.
- XI - Cultura pública.
- XIII - Higiene pública.
- XIV - Capital Federal, provincias y territorios.

Además, la obra incluye dos índices muy completos de topónimos.

Esta valiosísima publicación, consigna datos climáticos normales, correspondientes a 20 localidades durante el decenio 1928-1937; los valores representan promedios anuales y estacionales.

Es importante destacar este hecho, pues, desde 1914, año en que G. G. DAVIS publicó su conocida obra, no ha aparecido ninguna información climática oficial de conjunto digna de citarse, salvo en lo que respecta a valores pluviométricos..

A. L. DE FINA.

DIMITRI, J. M. — *Razones climáticas de la distribución geográfica del mandarino en la República Argentina*. Publicación miscelánea N° 109 de la Dirección de Propaganda y Publicaciones (Ministerio de Agricultura). 8 pág., 1 mapa. Buenos Aires, 1941.

El trabajo del epígrafe viene a agregarse a las escasísimas investigaciones nacionales sobre climatología agrícola y, probablemente, es el primero que explica, en forma concreta, cuáles son los elementos climáticos que determinan el área geográfica de un cultivo nuestro.

El autor basó su estudio en los datos del censo nacional agropecuario del año 1937 que representó, en forma muy clara, en un mapa adjunto. En él, se comprueba que las probabilidades de éxito del cultivo del mandarino encuentran, en el país, un límite austro-occidental bien definido, determinado, en los mayores segmentos, por las intensas heladas invernales que destruyen o dañan las plantaciones y, en algunos segmentos menores, por la falta de calor, en verano, que impide la buena maduración de los frutos.

Para la región de Concordia (E. R.), donde se encuentra más de la tercera parte de las plantaciones del país, el autor halla que las condiciones térmicas se presentan como muy favorables, pero, en cambio, sugiere la conveniencia de realizar estudios para tratar de comprobar si el suministro de riego suplementario es capaz de lograr un aumento en la producción.

A. L. DE FINA.

TRABAJOS DE PROXIMA PUBLICACION

ALVAREZ, HECTOR H.

Nota preliminar sobre un yacimiento de carbón « antracita » en la Argentina.

DE LAZARO, JUAN F.

Un pleito secular entre Santiago del Estero y Tucumán.

DIAZ, EMILIO L.

Sobre la previsión de períodos secos y lluviosos.

DI LEO, ERNESTO

El « Clostridium Welchii » como índice de pureza de las aguas.

GORCZYNSKI, W., D. Sc.

ARIDEZ, cómo se computa. Con algunas aplicaciones al hemisferio occidental y otros continentes.

KNOCHE, WALTER

La acción humana como una causa posible de liberar movimientos sísmicos.

LOEDEL PALUMBO, ENRIQUE

La temperatura y las magnitudes físicas.

MONDOLFO, RODOLFO

Sugestiones de la técnica en las concepciones de los naturalistas presocráticos.

REBUELTO, EMILIO

Tarifas ferroviarias de rendimiento máximo. (Continuación).

ROHMEDER, GUILLERMO

Observaciones meteorológicas en la región encumbrada de las Sierras de Famatina y del Aconquija (República Argentina).

RUSCONI, CARLOS

Algunos terrenos del cuaternario y terciario superior de Mendoza.

WAUTERS, CARLOS

Ríos de interés interprovincial.



P A S A N L O S A Ñ O S . . .

A medida que pasan los años aumenta el número de profesionales y propietarios satisfechos de haber empleado este cemento portland cuya alta calidad uniforme garantiza construcciones sólidas, seguras y permanentes.

C A L I D A D · S E R V I C I O · C O O P E R A C I O N



**COMPAÑIA ARGENTINA
DE CEMENTO PORTLAND**

RECONQUISTA 44 - BUENOS AIRES

• BARCELONA 191 - ROSARIO

COMPANÍA DE SEGUROS
La Comercial e Industrial de Avellaneda
 SOCIEDAD ANONIMA

Incendio

Cristales

Avda. Mitre 429 (plso 1º) - Avellaneda — U. T. 22 - 7941 y 22 - 9138



EL COMERCIO

COMPANÍA DE SEGUROS A PRIMA FIJA

MAIPU 53 - Bs. As. - U. T. 34, DEFENSA 2181

VIDA - INCENDIOS - AUTOMOVILES

★

★

MARITIMOS - CRISTALES - GRANIZO

Presidente: Ernesto Mignaqui

Gerente: E. P. Bordenave



SUD AMERICA

Av. R. SAENZ PEÑA 530 - BUENOS AIRES

*La más poderosa y
 difundida en el país.*

Seguros de Vida en vigor:

\$ 339.345.032 m/l.

Reservas Técnicas:

\$ 54.369.767 m/l.

Pagados a Asegurados y Beneficiarios desde 1923:

\$ 107.469.478 m/l.



FABRICANTES • REPRESENTANTES



Chapas de Toda Clase
Alcantarillas - Arcos - Puentes
Máquinas para Construcción
Moto-Niveladoras - Aplanadoras
Máquinas para Soldar
Electrodos y Accesorías
Metal Desplegado - Pinturas
Tubos y Caños



ARMCO ARGENTINA

SOC. ANON. IND. y COM.

BUENOS AIRES • ROSARIO • CORDOBA • TUCUMAN

TALLERES:

Av. Alcorta 3736 - Av. Vélez Sársfield 1103

TALLERES MARI

SOC. DE RESP. LTDA.

PTE. LUIS SAENZ PEÑA 1835

Sucesores de ERNESTO MARI e Hijos - Fundador: ERNESTO MARI - Año 1886

U. T. 23 - 0584 - 5327

TODA MAQUINA PARA LA CONSTRUCCION:

Moladoras - Mezcladoras - Hormigoneras - Guinches Giratorios - Baldes - Canastos, etc.
Elevadores de Materiales - Montacargas Eléctricos - Pescantes, plumas, plataformas, etc.

MECANICA EN GENERAL:

Cualquier Repuesto para Automóviles y para Máquinas Industriales.

CRISTALERIAS MAYBOGLAS

Sociedad de Responsabilidad Limitada

CAPITAL \$ 1.000.000 m/n



ENVASES DE VIDRIO - TUBOS DE VIDRIO

BLOQUES PARA PISOS Y TABIQUES

Escritorio:

Caseros 3121
U. T. 61-0212

Fabrica:

Tabaré 1630
U. T. 61-3800

COLUMBIA

SOCIEDAD ANONIMA DE SEGUROS

Secciones habilitadas:

- INCENDIO - AUTOMOVILES
- ACCIDENTES - MARITIMOS
- VIDA - CRISTALES

RIVADAVIA 409

BUENOS AIRES

U. T. 33-8261 (Av.)

SOCIOS ACTIVOS

Abrines, Héctor Anibal
 Agostini, María Carmen
 Agullar, Félix
 Aguirre Celiz, Julio
 Albertoni, Juan L.
 Albizzati, Carlos M.
 Alessi, Juan M.
 Alvarez de Toledo, Bell-sario
 Allaria Amézaga, José A.
 Allende Lezama, Luciano P.
 Amoretti, Alejandro R.
 Ansell, Carlos F.
 Anchorena, Juan E.
 André, Enrique de
 Afón Suárez, Vicente
 Aparicio, Francisco de
 Aragón, José María
 Arce, José
 Arce, Manuel J.
 Ardigó, Dante A.
 Arena, Antonio
 Arnaudo, Silvio J.
 Aulerut Barbeito, Arturo
 Avila Méndez, Delfín
 Bachmann, Ernesto
 Bachofen, Elisa B.
 Baglietto, Eduardo E.
 Balbiani, Attilio
 Ballani, Luis M.
 Bancalari, Agustín
 Bandoni, Alfredo J.
 Barabino Amadeo, S.
 Bardin, Pablo P.
 Barral Souto, José
 Basciagli, Pablo Carlos
 Bazán, Pedro
 Becke, Alejandro von der
 Beordi, Manuel A.
 Berjman, Elena
 Berrino, Juan B.
 Bertino, José Carlos
 Bertomau, Carlos A.
 Besio Moreno, Nicolás
 Bianchi, Domingo A. M.
 Bianchi Lischetti, A.
 Biggeri, Carlos
 Blanchard, Everard E.
 Blaquer, Juan
 Blasco, José
 Blaser, Florencio
 Boaglio, Santiago
 Böhlingk, Heriberto
 Bolognini, Héctor
 Bonanni, Cayetano A.
 Bonello, Roberto
 Bontempi, Luis
 Bordas, Alejandro F.
 Bordenave, Pablo E.
 Borzi, Ana María
 Bosch, Gonzalo
 Bosisio, Anecto J.
 Bottaro, Juan C.
 Bozzini, Luis (h.)
 Briano, Juan A.

Brunengo, Pedro
 Bulch, Raúl
 Bula, Clotilde A.
 Buontempo, Guillermo
 Burkart, Arturo
 Busconi, Estela M.
 Busso, Eduardo B.
 Butty, Enrique
 Buzzo, Alfredo
 Cailliet Bois, Teodoro
 Canale, Humberto
 Cánepa, Enrique P.
 Capelli, Pedro F.
 Capurro, Roberto H.
 Carabelli, Juan José
 Carbone, Esteban
 Carbonell, José J.
 Cárcova, Enrique de la
 Cárdenas, Emilio F.
 Carelli, Humberto H.
 Caride Massini, Pedro
 Carman, Ernesto
 Carniglia, José
 Casacuberta, Antonio
 Casal, Pedro Segundo
 Casale, Dante I.
 Castellanos, Alberto
 Castello, Manuel F.
 Castiella, Julio R.
 Ceppi, Héctor
 Cerri, Italo Américo
 Clausen, Enrique G. E.
 Clos, Enrique C.
 Cock, Guillermo E.
 Colina, Bartolomé de la
 Colla, Ada Silvia
 Coni Bazán, F. A.
 Curti, Orlando P.
 Curutchet, Luis
 Chanourdie, Carlos C.
 Chanourdie, Enrique
 Chedufau, Edmundo C.
 Chizzini Melo, Aníbal F.
 D'Ascoli, Lucio
 Damjanovich, Horacio
 Dassen, Rodolfo
 Dasso, Ricardo L.
 De Cesare, Elías A.
 De Fina, Armando L.
 De Nardo, Juan B.
 Dennler, Jorge
 Deulofeu, Venancio
 Díaz, Emilio C.
 Díaz, Emilio L.
 Dickmann, Emilio
 Dieulefait, Carlos E.
 Di Tella, Torcuato
 Doello-Jurado, Martín
 Dobranich, Jorge W.
 Domínguez, Juan A.
 Duarte, Florentino, M.
 Dubecq, Raúl E.
 Dueñas, José
 Duhau, Luis
 Dupont, Enrique
 Durañona y Vedia, A.
 Durrieu, Mauricio

Escudero, Antonio
 Escudero, Pedro
 Faré, Santo S.
 Farengo, Adolfo P.
 Fernández, Alberto J.
 Fernández Díaz, A.
 Fernández, José S.
 Fernández Long, S.
 Fesquet Alberto E. J.
 Figini, Angel
 Figuerero, Hernando W.
 Fiore, Luis
 Flores, Emilio M.
 Florit, Carlos J.
 Fossa Mancini, E.
 Frenguelli, Joaquín
 Freude, Ludwig
 Fürnkorn, Divico A.
 Gadda, Carlos Manuel
 Gaffuri, Domingo
 Galmarini, Alfredo G.
 Gando, Alfredo R.
 Gandolfi Herrero, Augusto
 Gandolfo, José S.
 Gascón, Alberto
 Gaspar, Fernando L.
 Gatti, Alfredo B.
 Gavilana Alvarado, Elías R.
 Géneau, Carlos E.
 Gerardi, Donato
 Ghigliazza, Sebastián
 Glagnoni, Bartolomé E.
 Giannone, José
 Giusti, Leopoldo
 González Beaussier, Carlos
 González Domínguez, Alberto
 González, Juan B.
 Gorostiza, Roberto
 Gottschalk, Otto
 Grieben, Arturo
 Gutiérrez Acha, Alfredo
 Gutiérrez, Ricardo J.
 Herbin, Luis A.
 Hermitte, Enrique
 Herrera Vegas, M.
 Herzer, Bernardo
 Hickethier, Carlos F.
 Hoebeke, Luis
 Hofmann, Herbert
 Houssay, Bernardo A.
 Hoyo, Arturo
 Igartúa, Luis María
 Irigoyen, Luis H.
 Isella, Carlos
 Ivanissevich, Ludovico
 Jauch, Clotilde
 Jakob, Cristofredo
 Jorge, José M.
 Kapus, Ervin E.
 Kervor, Juan B.
 Ketzelman, Federico
 Kinkellin Pelletán, J. C. de
 Knoche, Walter

Kostevitch, Miguel M.
 Krapf, Eduardo
 Labarthe, Julio
 Lagunas, Simón
 La Menza, Francisco
 Laplaza, Florián
 Larco, Esteban
 Lasso, Alfredo E.
 Latzina, Eduardo
 Leguizamón Ponal, Martiniano
 Levene, Julio C.
 Liebermann, José
 Lignières, Roberto
 Limeses, José
 Lizer y Trelles, C. A.
 Lobo, Rodolfo
 Lóizaga, Niceto S.
 Lombardi, Alberto
 López Sommaschini, Antonio J.
 Loyarte, Ramón G.
 Llauró, José
 Magnin, Jorge
 Mainini, Carlos
 Mallol, Emilio
 Mamberto, Benito
 Manera, Edmundo
 Marcó del Pont, E.
 Marchionatto, Juan B.
 Marcellán, Francisco
 Martignone, Eduardo
 Martini, Ardoíno
 Marotta, F. Pedro
 Marotta, R. Armando
 Mazza, Sigfrido O.
 Méndez, Julio
 Meoli, Gabriel
 Meoli, Humberto
 Mercáu, Agustín
 Meriggi, Juan C.
 Mermoz, Francisco A.
 Micheletti, José A.
 Migone, Luis V.
 Molino, José F.
 Molinari, Horacio J.
 Molle, Clotilde C.
 Montes, Vicente E.
 Moragues Bernat, Jaime
 Moreno, Evaristo V.
 Morixe, José Bernabé
 Mouchet, Enrique
 Mulleady, Ricardo T.
 Muratti, Natalio
 Nágera, Juan José
 Natale, Alfredo
 Navarro Viola, Jorge
 Negrete, Lucía
 Negri, Mario L.
 Noya, Rómulo M.
 Nürnberg, Zacarías M.
 Ogloblin, Alejandro
 Olguín, Juan
 Olivera, Carlos E.
 Oliveri, Alfredo E.
 Ortiz, Anibal A.
 Ortiz de Rosas, Jorge

Otamendi, Gustavo
 Ottonello, Héctor
 Ottonello, Néstor J.
 Pérez, José María
 Page, Franklin Nelson
 Paitoví, y Oliveras A.
 Palazzo, Pascual
 Parel, Clovis A. M.
 Parodi, Edmundo
 Parodi, Lorenzo R.
 Parodi, Raúl
 Pastore, Franco
 Paz Anchorena, José M.
 Penazzio, Oscar
 Perazzo, Roberto J.
 Pérez del Cerro, Carlos A.
 Pérez Hernández, A.
 Pérez Martínez, Aníbal
 Perrone, Cayetano
 Pestalardo, Agustín
 Pini, Aldo S.
 Pistarelli, Julio A.
 Plá, Cortés
 Platz, Hubert
 Polledo, César M.
 Portillo, Gregorio A.
 Posadas, Carlos
 Puchulu, Juan F.
 Puente, Francisco de la
 Quinos, José Luis
 Quinterno, Bruno F.
 Quiroga, Pedro R.

Raimondi, Alejandro
 Ramaccioni, Danilo
 Ramallo, Carlos M.
 Rathgeb, Alfonso
 Ratto, Héctor R.
 Raver, Ignacio
 Re, Pedro M.
 Rebuerto, Emilio
 Reece, William Asher
 Repetto, Blas Angel
 Repossini, José
 Rezzani, José María
 Rissotto, Attilio A.
 Rizzoli, Ricardo H.
 Rodríguez, Miguel
 Roffo, Angel H.
 Roldán, Raimundo
 Rokotnitz, Otto
 Rosas, Agustín
 Rosauer, Rodolfo E.
 Rossell Soler, Pedro
 Ruata, Luis E.
 Ruiz Moreno, Adrián
 Ruiz Moreno, Isidoro
 Sabaria, Enrique
 Salomón, Hugo
 Sampletro, Adolfo D.
 Sánchez Díaz, Abel
 Sánchez, José Ricardo
 Sánchez, Gregorio L.
 Sanromán, Iberio
 Santángelo, Rodolfo

Santos Rossell, Carlos
 Saralegui, Antonio M.
 Sarhy, Juan F.
 Sarraabayrouse, Eugenio
 Savon, Marcos A.
 Schleich, Bernardo E.
 Schnack, Benno J.
 Schneider, Otto
 Schulz, Guillermo
 Selva, Domingo
 Selzer, Samuel
 Sesma, Angel
 Sheahan, Juan F.
 Simonoff, Miguel
 Simons, Hellmut
 Siri, Luis
 Sirotzky, David
 Sisto, Emilio E.
 Sobral, Arturo
 Solari, Emilio F.
 Solari, Miguel A.
 Somonte, Eduardo
 Sordelli, Alfredo
 Soler, Frank L.
 Spinetto, David J.
 Spota, Victor J.
 Stoop, Arnoldo
 Storni, Segundo R.
 Tarragona, José
 Tello, Eugenio
 Torre Bertucci, Pedro
 Torello, Pablo

Tossini, Luis
 Trelles, Rogelio A.
 Trucco, Sixto E.
 Turdera, Raúl D.
 Valeiras, Antonio
 Valentini, Argentino
 Valentínuzzi, Máximo
 Vallebella, Colón B.
 Vallejo, Segundo E.
 Vanossi, Reinaldo
 Vaquer, Antonio
 Varela Gil, José
 Veyga, Francisco de
 Vidal, Eduardo
 Vignati, Milcíades A.
 Vignaux, Juan C.
 Vinardell, Alberto
 Voilajuson, Julián
 Volpatti, Eduardo
 Volpi, Carlos A.
 Wainer, Jacobo
 Wunenburger, Gastón
 Wauters, Carlos
 Wernicke, Raúl
 White, Guillermo J.
 Wolff, Pablo Osvaldo
 Yepes, José
 Zamboni, Agustín
 Zanetta, Alberto
 Zappi, Enrique V.
 Zuloaga, Angel M.

SOCIOS ACTIVOS NO RESIDENTES

Carelli, Antonio
 Fischer, Gustavo Juan

King, Diarmid O.
 Kinkelin Pelletan, Eugenio de

Laporte, Luis B.

Taiana, Alberto F.

SOCIOS ADHERENTES

Bardin, Pedro P.
 Bazzanella, José
 Carrera, César J. M.
 Cotlar, Mischa
 Chiodin, Alfredo S.
 Di Leo, Ernesto
 Dupont, Benja
 Elizondo, Francisco M.

Ferramola, Raúl
 García, Eduardo D.
 Gingold Tarder, Boris
 Gorcha, Agustín C.
 Greenway, Daniel J.
 Junqué Gassó, Alfredo R.
 Krieger, Gordon C.
 Leiguarda, Ramón H.

Mallhos, Luis E.
 Milesi, Emilio Angel
 Molino, Rubén H.
 Monteverde, José J.
 Nosedá, Aldo F.
 Peraldo, Leo
 Podestá Aubone, Roberto
 Recoder, Roberto F.

Repetto, Cayetano
 Reynal, Jorge E.
 Rusconi, Carlos
 Sadosky, Manuel
 Salavin, Raimundo G.
 Stacco, Alberto Carlos
 Tortorelli, Lucas A.
 Viticcioni, Fernando
 Wechsler, Wolf

CASAS ADHERENTES

Angel Estrada y Cía.
 Banda de Estribor
 Benvenuto y Cía.
 Compañía General de
 Construcciones
 De la Puente y Busta-
 mante
 D'Elia, Antonio

Establecimientos Indus-
 triales "Febo"
 Italo Argentino Puricelli
 Latham Urtubey, Agus-
 tín O.
 Lutz, Ferrando y Cía.
 Hijos de Attilio Massone
 O. Guglielmoni

Otto Hess, S. A.
 Peña, Guillermo A.
 Jacobo Peuser, S. A.
 Polledo Hnos. y Cía.
 Polledo, S. A.
 Rezzani y Esperne
 Rivara y Cía.

Siemens-Bauunion
 S. A. Talleres Metalúrgicos
 San Martín «TAMET»
 T. Gr. "Tomás Palumbo"
 Ultramar, S. A. Petrol.
 Arg.
 Wayss y Freytag

SOCIO VITALICIO

Huergo, Eduardo María

MIEMBROS PROTECTORES DE LA ORGANIZACION DIDACTICA DE BUENOS AIRES

Anchorena, Juan E.

Besio Moreno, Nicolás

Tornquist, E. y Cía. (Lda).

SECCION SANTA FE

COMISION DIRECTIVA

Presidente, Ing^o Quím. Guillermo Berráz; Vice-presidente, Ing^o Agr^o Bruno Santini; Secretario de actas, Ing^o Quím. Oscar Mallea; Secretario de correspondencia, Per. Quím. Víctor S. Nicollier; Tesorero, Ing^o Quím. Rafael O. Méndez; Vocales titulares: Prof. Rolando Hereñu e Ing^o Agr^o Arturo E. Ragonese; Vocales suplentes: Ing^o Civ. Francisco E. Urondo e Ing^o Quím. José Salgado; Encargado de Publicaciones, Ing^o Civ. José Babini; Encargado de Biblioteca y Canje, Ing^o Quím. Rodolfo Rouzaut.

SOCIOS ACTIVOS

Anadón, Leónidas	Fester, Gustavo A.	Méndez, Rafael O.	Puente, Nemesio G. de la
Ariotti, Juan Carlos	Glascfre, Lorenzo	Minervini, José	Ragonese, Arturo E.
Babini, José	Gollán, Josué (h.)	Montpellier, Luis Mar-	Reinares, Sergio
Berraz, Guillermo	González G., Wenceslao	cos	Rouzaut, Rodolfo
Bertuzzi, Francisco A.	Hereñú, Rolando	Mounier, Celestino	Salaber, Julio
Bossi, Celestino	Hotschewer, Curto	Muzzio, Enrique	Salgado, José
Cerana, Miguel	Jullá, Tolrá Antonio	Nicollier, Víctor S.	Santini, Bruno L. P.
Claus, Guillermo	Kleer, Gregorio	Nigro, Angel	Schivazappa, Mario
Cohan, Marcos	Lachaga, Dámaso A.	Niklison, Carlos A.	Simonutti, Atilio A.
Costa Comas, Ignacio M.	Lexow, Siegfried G.	Oliva, José	Spezzati, Carlos
Courault, Pablo	Mal, Carlos	Peresutti, Luis	Tissebaum, Mariano
Crouzelles, A. L. de	Mallea, Oscar S.	Piazza, José	Urondo, Francisco E.
Cruellas, José	Mántaras, Fernando	Piñero, Rodolfo	Vergara, Emilio A.
Christen, Carlos	Martino, Antonio E.	Pozzo, Hiram J.	Virasoro, Enrique
Christen, Rodolfo G.			Zárate, Carlos C.

SECCION MENDOZA

COMISION DIRECTIVA

Presidenta, Dr. Eduardo Carette; Vice-Presidente, Ing^o Cayetano C. Piccione; Secretario, Sr. Adrián Ruiz Leal; Tesorero, Sr. Manuel Tellechea; Bibliotecario, — Vocales: Dr. Juan B. Lara; Ing^o Juan P. Toso; Sr. Ranulfo Rosales; Dr. Juan P. Paganotto; Dr. Mario Bidone.

SOCIOS ACTIVOS

Bacal, Benjamín	Ceresa, Mario Carlos D.	Lombardozi, Vicente P.	Rosales, Ranulfo S.
Bauzá, Juan	Christensen, Jorge R.	Minoprio, José D. J.	Ruiz Leal, Adrian
Benegas, Raúl	Croce, Francisco M.	Paganotto, Juan P.	Sáez Medina, Miguel
Eldone, Mario	Dodds, Leonel	Patifio, Roberto V.	Serra, Luis Angel
Borsani, Carlos Pablo	Gamba, Otto	Pescatori Arentsen, Gus-	Silvestre, Tomás
Burgoa, Pedro A.	Gomensoro, José N.	tavo	Suárez, Jorge Carlos
Carette, Eduardo	González, Joaquín R.	Piccione, Cayetano C.	Toso, Juan P.
Casale, Florencio B.	Lara, Juan B.	Ponce, José Raúl	

SECCION LA PLATA

COMISION DIRECTIVA

Presidente, Dr. Emilliano J. Mac Donagh; Secretario, Dra. Juana Cortelezzi; Tesorero, Dr. Tomás C. Pera; Vocales: Dr. Ernesto Sabato, Dr. Danilo Vucetich, Ing^o Fernando Lizarán, Ing^o Emilio J. Ringuelet.

SOCIOS ACTIVOS

Alsina Fuertes, Fidel	Arroyo Basaldúa, Vic-	Burgueño, José Luis	Cortelezzi, Juana
Angli, Jerónimo	tor M.	Coria, Pedro E.	

Crespi Gherzi, Roberto A.	Loedel Palumbo, Enrique	Nico, Raúl	Sáez, Francisco A.
Christmann, Federico E.	Mac Donagh, Emiliano J.	Oliva, Virgilio	Sagastume, Carlos A.
Gascón, Jorge	Madrid, Diógenes	Paternosto, Pedro G.	Sagastuma Berra, A. E.
Gershánik, Simón	Magliano, Hilario	Pera, Tomás Carlos	Scheggia, Eduardo R.
Giovambattista, Humberto	Márquez, Anibal R.	Platzcek, Ricardo P.	Teobaldo, Carlos
Inda, Carmen	Marmonti, Angel	Rigamonti, Esteban F.	Trejo, César A.
Landolfi, José María	Massimino, Blas	Ringuelet, Emilio J.	Ucha Udabe, Manuel
Lindquist, Juan Carlos	Méndez, José D.	Romano Yalour, Juan G.	Vucetich, Danilo C.
Lizarán, Fernando	Mignanego, Alberto Armando	Sabato, Juan	Wilkens, Alejandro

SECCION TUCUMAN

COMISION DIRECTIVA

Presidente, Ing^o Félix Cernuschi; Secretario, Dr. Luis N. Pizzorno; Tesorero, Dr. Guillermo Cetrángolo; Vocales: Dr. William E. Cross, Dr. Aníbal Sánchez Reulet, Dr. Raúl J. Blaisten, Dr. Rafael Sorol.

SOCIOS ACTIVOS

Altieri, Radamés A.	Deza Cenget, Dacio	Nanni, Luis Fernando	Schegg, Alfredo
Balmori, Clemente H.	Escalante, Dardo A.	Novillo, Napoleón R.	Silvetti, Luis María
Benvenuto, Terracini, Aron	Fontana, Iván R.	Peirano, Abel A.	Seria Bravo, Custodio
Blaisten, Raúl J.	Freiberg, Salomón	Peña Guzmán, Solano	Sorol, Rafael V.
Boggiatto, Dante E.	Fonlo, Osvaldo A.	Pepe, O. Rodolfo	Storni, Julio S.
Cecillo, Armando	Frondizi, Risieri	Pizzorno, Luis N.	Terracini, Alejandra
Cernuschi, Félix	Greve, Walther	Robín, Maximiliano V.	Treves, Renato
Cetragolo, Guillermo	Guzmán, Arturo M.	Rodríguez Marquina, Ello	Uilenghi, Alejandro S.
Conceição de la Cruz, Alfonso	Herrera, Félix E.	Rohmeder, Guillermo	Verna, Luis C.
Cross, William E.	Ibáñez, Adolfo P.	Selme, Ernesto M.	Victoria, Virgilio A.
Cuenya, Carlos (h.)	Jung, Walter	Sánchez Reulet, Anibal	Viria, Eugenio F.
Descole, Horacio R.	Lázaro, Juan F. de	Santillán, Luis A.	Wüschmidt, José
	Lebrón, Enrique Juan	Santillán, Prudencio	
	Manoff, Isaac		

SOCIOS CORRESPONDIENTES

Agullar y Santillán, R.	México	Hernández, Juvenal	Santiago (Ch.)
Alvarez, Antenor	Sgo. del Estero	Hijar y Haro, Luis	México
Amaral, Afranio de	San Pablo (Br.)	Janet, Pierre	París
Avendaño, Leonidas	Lima	Jiménez de Asúa, Luis	Madrid
Bachmann, Carlos J.	Lima	Kelper, Guillermo	Berlín
Birkhoff, Jorge D.	New York	Langevin, Paul	París
Bolívar, Ignacio	Madrid	Levi Feppo	Rosario
Bonarelli, Guido	Gubbio (It.)	Lobo, Bruno	Río de Janeiro
Borel, Emile	París	Mardones, Francisco	Santiago (Ch.)
Bruch, Carlos	Olivos (Bs. As.)	Molina, Enrique	Concepción (Ch.)
Cabrera, Blas	Madrid	Monjaráz, Jesús E.	México
Campos Porto, Pablo	Río de Janeiro	Montel, Paul	París
Carabajal, Melitón M.	Lima	Moretti, Gaetano	Millán
Chester Bradley, J.	Ithaca, N. Y.	Oliver Schneider, Carlos	Concepción (Ch.)
Darmois, Eugenio	Nancy (Fr.)	Pereira d'Andrade, Lencastre	Nova Goa (I. P.)
Darmois, Georges	París	Perrin, Tomás G.	México
Dávila, Rubén	Santiago (Ch.)	Perrine, Carlos D.	Córdoba
Escomel, Edmundo	Lima	Pl y Suñer, Augusto	Barcelona
Fiebrig, Carlos	Munich (Al.)	Reyes Cox, Eduardo	Santiago (Ch.)
Fontecilla Larrain, Arturo...	Santiago (Ch.)	Rosenblatt, Alfred	Lima
Fort, Michel	Lima	Rowe, Leo S.	Washington
García Godofredo	Lima	Tello, Julio C.	Lima
González del Riego, Felipe ..	Lima	Terracini, Alejandro	Tucumán
Goodspeed, Thomas H.	Berkeley, Cal.	Valle, Rafael H.	México
Greve, Germán	Santiago (Ch.)	Vélez, Daniel M.	México
Guinler, Philibert	Nancy (Fr.)	Villarán, Manuel V.	Lima
Hadarnard, Jacques	París	Vitoria, Eduardo	Barcelona
Haurian, Luciano	Bruselas		